

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXVII

J. C. POGGENDORFF.

SEBASTIAN ERDMANN'S VERLAG

LEIPZIG, 1892

LEIPZIG, 1892

VERLAG VON SEBASTIAN ERDMANN'S VERLAG

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE

DEI

PHYSIK UND CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON HERMANN

BAND VII

J. C. BOGGERD

VERLAG VON J. C. BOGGERD

LEIPZIG

1871

VERLAG VON J. C. BOGGERD

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

SIEBEN UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTHE REIHE.

HERAUSGEGEBEN VON BERLIN

VON

J. C. BOGENDORFF.

SIEBER UND KUNIGSTEN HANNO

KUNST UND INDUSTRIE

LEIPZIG, 1862

VERLAG VON JOHANNES AMBROSIOUS BARTH



ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND SIEBZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND DREI UND NEUNZIGSTER.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON HERMANN

J. C. POGGENDORFF

HUNDERT UND ACHTZEHNTER BAND

DER GANZEN FÜR DIE PHYSIK UND CHEMIE

NEBST ACHT ZUSÄTZLICHEN

LEIPZIG, 1872

VERLAG VON JOHANN AMBRONIUS BARTH

I n h a l t

des Bandes CXVII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber das elektrische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten; von VV. Beetz	1
II. Ueber die Dispersion des Lichts; von E. B. Christoffel	27
III. Beitrag zur Lehre von der Erhaltung der lebendigen Kraft; von E. Segnitz	46
IV. Ueber die Polysulfurete des Strontiums und Calciums; von E. Schöne	58
V. Ueber die Entstehung des Hagels; von F. Mohr	89
VI. Zur Polarisation des Lichtes durch einfache Brechung; von C. Bohn	117
VII. Ueber einige neue Beziehungen zwischen der Atomzahl und dem specifischen Gewicht der Elemente und einfachen Verbindungen; von H. Fleck	132
VIII. Ueber den Einfluss, den die Unebenheiten der Erdoberfläche und des Meeresbodens auf die Veränderung des Niveaus des Meeres ausüben; von G. R. Dahlander	148
IX. Ueber die transversalen Schwingungen belasteter Stäbe; von F. Lippich	161
X. Kleine Versuche über elektrische Erscheinungen; von F. C. Henrici	175
XI. Ueber die Bildung des Ozons auf chemischem Wege; von R. Böttger	188
XII. Ein neues Metall im gediegenen Platin vom Rogue River in Oregon; von C. F. Chandler	190
XIII. Logeman'sche Magnete	192

(Geschlossen am 24. September 1862.)

Zweites Stück.

Seite

I. Magnetische Untersuchungen; von G. Wiedemann	193
Abhängigkeit des temporären magnetischen Moments von der magnetisirenden Kraft S. 194. — Ueber die Beziehungen zwischen Torsion und Magnetismus S. 203.	
II. Ueber die von Hrn. Dub aufgestellten Gesetze der Elektromagnete; von Demselben	218
III. Die Lehre von der Brechung und Farbenzerstreuung des Lichts an ebenen Flächen und in Prismen, in mehr synthetischer Form dargestellt; von E. Reusch	241
IV. Ein Diffusionsversuch; von H. Hoffmann	263
V. Ueber einige Eigenschaften des Inductionstroms; von P. L. Rijke	276
VI. Ueber die Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum; von A. J. Ångström	290
VII. Elektrische Iodfiguren; von P. Buttet	302
VIII. Ueber die Zustände, in denen das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege auftritt; von H. Vogel	316
IX. Widerlegung einer von J. Heussi vorgeschlagenen Verbesserung an Repetitionstheodolithen und Nivellirinstrumenten; von O. Börsch	342
X. Ueber das verkehrte Bild beim Hohlspiegel; von H. Boltze	348
XI. Bemerkung zu A. Schrauf's: Vergleichung von Zippe's Vanadit mit der Mineralspecies Descloizit; von G. Tschermak	349
XII. Ueber das Spectrum einer Lösung von salpetersaurem Didymoxyd; von O. N. Rood	350
XIII. Neues leichtflüssiges Metallgemisch; von B. Wood	351
XIV. Berichtigung von F. Kessler	352
(Geschlossen am 1. November 1862.)	

Drittes Stück.

I. Ueber die Brechungsexponenten flüssiger homologer Verbindungen; von H. Landolt	353
II. Ueber den Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit einiger Salze; von K. Möller	386
III. Die Abhängigkeit elektrischer Ströme von der Form ihrer Schließung; von P. Riess	417
IV. Verhalten eines homogenen isotropen Ellipsoides im homogenen magnetischen Felde, und Ableitung der magnetischen Inductionsconstanten aus demselben; von A. Drönke	437
V. Ueber die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren; von Duvernoy	454
VI. Die Reflexionsconstanten; von V. S. M. van der Willigen	464

VII

	Seite
VII. Ueber eine neue Art anorthoskopischer Zerrbilder; von F. Zöllner	477
VIII. Entlader für Reibungselektricität; von F. Plettner	485
IX. Ueber eine mechanische Wirkung des elektrischen Funkens; von G. Zehfuss	487
X. Ueber die elfjährige Periode in den Sonnenflecken und erdmagnetischen Variationen; von R. Wolf	502
XI. Resultate aus Beobachtungen der Sonnenflecke; von G. F. W. Spörer	509
XII. Ueber den Meteorstein von Lons-le-Saunier im Jura-Departement; von P. A. Kesselmeyer	526
XIII. Vortheilhafte Darstellung des Kienmayer'schen Amalgams; von C. A. Grüel	527
XIV. Notizen. 1) Gediegenes Zink. 2) Neue Darstellungsweise von metallischem Chrom, Mangan und Kobalt	528
(Geschlossen am 29. November 1862.)	

Viertes Stück.

I. Photochemische Untersuchungen; von R. Bunsen und Roscoe	529
II. Experimentelle Untersuchungen über Kummer'sche Strahlenbündel; von G. Quincke	563
III. Ueber die Brechungs- und Zerstreuungs-Verhältnisse einiger organischen und unorganischen Substanzen; von W. Sauber	577
IV. Ueber das Studium des elektrischen Funkens mittelst Photographie; von O. N. Rood	595
V. Ueber J. Kravogl's Quecksilber-Luftpumpe; von A. Edlem v. Waltenhofen	606
VI. Ueber den Unterschied der Wärmestrahlung in geschlossenen Thälern und auf Hochebenen; von J. H. Koosen	611
VII. Ueber die Grundeis-Bildung; von Berger	615
VIII. Ueber die Erzeugung von Tönen durch Wärme; von J. Schneider	622
IX. Ueber die Zusammensetzung eines fossilen Eies; von H. Rose	627
X. Ueber ein einfaches Verfahren, mikroskopische Ansichten photographisch aufzunehmen; von H. Vogel	629
XI. Ueber den Asterismus der Krystalle, insbesondere des Glimmers und des Meteoreisens; von G. Rose	632
XII. Meteorsteinfall bei Menow in Meklenburg-Strelitz	637
XIII. Ueber subjective Licht-Erscheinungen; von H. Aubert	638
XIV. Versuch einer Theorie der Fluorescenz; von E. Lommel	642
XV. Ueber die Magnetisirung von Stahlnadeln durch den Entladungsstrom der Leydner Batterie; von A. Paalzow	645

	Seite
XVI. Kurze Bemerkung zu Hrn. Dr. Fleck's: »Beziehungen zwischen Atomgewicht und specifischem Gewicht«; von F. Mohr	648
XVII. Zur Charakteristik der Mineralspecies Anhydrit; von A. Schrauf	650
XVIII. Ueber den Farbstoff einiger Edelsteine; von J. Schneider	653
XIX. Ueber das Farbenspectrum; von S. Mers	654
XX. Ein Paar neuer Barometer	656
XXI. Anomale Dispersion des Ioddampfes; von F. P. Leroux	659

(Geschlossen am 6. Januar 1863.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. — Beetz, Fig. 1, S. 5 u. 7; Fig. 2, S. 16; Fig. 3, S. 19; Fig. 4, S. 21. — Wiedemann, Fig. 5, S. 207; Fig. 6 u. 7, S. 212.
- Taf. II. — Reusch, Fig. 1, S. 241; Fig. 2, S. 242; Fig. 3, S. 243; Fig. 4, S. 246; Fig. 5, S. 248 u. 249; Fig. 6, S. 251, 253 u. 255; Fig. 7, S. 255; Fig. 8, S. 259; Fig. 9, S. 261.
- Taf. III. — Ångström, Fig. 1, 296. — Rood, Fig. 2, S. 351. — Bolze, Fig. 3, S. 348; Fig. 4, S. 349. — v. Waltenhofen, Fig. 5, S. 406. — Börsch Fig. 6^a u. 6^b, S. 344. — Rood, Fig. 7, S. 599; Fig. 8, S. 601; Fig. 9, S. 601; Fig. 10, S. 604.
- Taf. IV. — Landolt, Fig. 1, S. 371; Fig. 2, S. 384.
- Taf. V. — Möller, Fig. 1—4, S. 395; Fig. 5, S. 398; Fig. 6, S. 409.
- Taf. VI. — Möller, Fig. 1, 2 u. 3, S. 402. — Plettner, Fig. 4, S. 485.
- Taf. VII. — Bunsen u. Roscoe, Fig. 1, S. 531; Fig. 2, S. 532; Fig. 3, S. 535 u. 542; Fig. 4 u. 5, S. 560.
- Taf. VIII. — G. Rose, Fig. 1, S. 633; Fig. 2, S. 634.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Schröder van der Kolk Bd. CXVI.

- S. 429 Z. 8 v. u. statt: $k(1+\alpha r)$ lies: $x(1+\alpha r)$
 S. 429 Z. 7 v. u. statt: $k\alpha$ lies: $x\alpha$
 S. 433 Z. 6 u. 7 v. o. statt: 6,590720⁻¹⁰ lies: 6,590720—10
 S. 435 Z. 2 v. o. statt: k lies: k_1
 S. 435 Z. 11 u. 12 v. u. statt: 7,0946756⁻¹⁰ lies: 7,0946756—1
 S. 436 Z. 8 v. u. statt: mehrere lies: geringere
 S. 437 Z. 6 v. o. statt: 1,35955 lies: 1,36955
 S. 437 Z. 7 v. u. statt: gemessen lies: genommen
 S. 438 Z. 15 v. u. statt: k_1 lies: k_2
 S. 439 Z. 4. v. o. statt: $\lg \frac{373,15}{277,15} = \frac{0,129168}{0,129745}$ lies: $\lg \frac{373,15}{277,15} = 0,129168$

- S. 439 Z. 9 v. o. statt: vierten lies: fünften
 S. 440 Z. 4 v. u. statt: $(h-1)B$ lies: $(h-1)-B$
 S. 442 Z. 11 u. 12 v. u. statt: $k^{100} 0,9$ lies: $k^{100} = 0,9$ etc.
 S. 442 Z. 8 v. u. statt: $1 = A(h-1)$ lies: $1 - A(h-1)$
 S. 444 Z. 7 v. u. statt: Gases lies: Glases
 S. 445 Z. 17 v. u. statt: Gültigkeit lies: die Gültigkeit
 S. 446 Z. 14 v. u. statt: 1,136707 lies: 1,36707
 S. 448 Z. 17 v. u. statt: kht lies: k_{ht}
 S. 448 Z. 10 v. u. statt: k^h lies: k_4^h
 S. 450 Z. 5 v. u. statt: die spezifische Wärme lies: den Ausdehnungs-
 coefficient

- S. 451 Z. 18—15 v. u. statt: k lies: h

Uebrigens muß der Satz S. 443 Z. 11 v. u., S. 444 Z. 15 v. u. und 452 Z. 13 v. u. mit einem Alinea anfangen.

Zum Aufsatz von Perrot, Bd. CXVI.

- S. 511 Z. 10 v. u. statt: 0,01 Millimeter lies: 0,01 Milliontel

Zum Aufsatz von E. Schöne, Bd. CXVII.

- S. 61 Z. 12 u. 13 v. u. statt: $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$ lies: $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$
 S. 61 Z. 5 v. u. statt: verdunstet lies: vermischt
 S. 62 Z. 15 v. o. statt: $\text{SrS}^2 + 2\text{HO}$ lies: $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$

- S. 67 Z. 8 v. u. } statt: Strontiumerdehydrat lies: Strontianerdehydrat
 S. 71 Z. 8 v. o. }
 S. 69 Z. 11 v. o. muß doch fortfallen
 S. 74 Z. 12 u. 13 v. o. statt: noch 24 Stunden lang lies: nach 24 Stunden lang
 S. 83 Z. 1 v. o. fehlt zwischen festen und Kalkhydrat ein Komma.

Zum Aufsatz von C. Bohn Bd. CXVII.

- S. 119 Z. 19 v. o. statt: n lies: r
 S. 121 Z. 20 v. o. statt: benachbarten lies: berechneten
 S. 121 Z. 6 v. u. nach Lichts lies: (V_1)
 S. 122 Z. 12 v. u. vor (T_1) lies: des gesammten gebrochenen Lichts
 S. 126 Z. 14 v. o. statt: 0,28412 lies: 0,38412
 S. 131 Z. 1 v. o. statt: halben lies: hellen
 S. 123 Z. 11 v. o. statt: 0,3069 lies: 0,3842
 S. 123 Z. 13 v. o. statt: Null lies: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 0,3847$

Zum Aufsatz von Duvernoy Bd. CXVII.

- S. 462 Z. 11 v. o. statt: beim ersteren lies: beim Erstarren

Zum Aufsatz von R. Wolf Bd. CXVII.

- S. 503 u. 504 sind die Relativzahlen für die Jahre 1754 u. 1813 respective 13,8 u. 13,7, nicht 73,8 u. 73,7, und die Variation für 1831: 12,17 nicht 72,17.

1862.

ANNALEN

No. 9.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXVII.

I. Ueber das elektrische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten; von W. Beetz.

Die Bestrebungen, die Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens einer Flüssigkeit von ihrer Temperatur und von ihrer Concentration zu bestimmen, sind bisher von sehr mäßigem Erfolge gekrönt gewesen. Es wird nicht nöthig seyn, die ganze Reihe der Arbeiten, welche diesen Gegenstand behandelt haben, hier aufzuzählen, da man dieselben in Wiedemann's »Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus« (1. Theil S. 191) vollständig zusammengestellt findet. Ich erlaube mir deshalb nur Einiges über die Methoden zu sagen, welche bei jenen Arbeiten in Anwendung gekommen sind.

Die Schwierigkeit der Bestimmung der Widerstände in Leitern zweiter Klasse beruht bekanntlich lediglich in der Veränderlichkeit der Elektroden. Die Polarisation derselben wirkt auf die Stromstärke in demselben Sinne ein wie eine Vergrößerung des Widerstandes. Um vom Einflusse der Polarisation frei zu bleiben, haben die verschiedenen Experimentatoren zwei Wege eingeschlagen. Die meisten derselben (Hankel, Horsford, Wiedemann, E. Becquerel, Schmidt) haben Flüssigkeitssäulen von verschiedener Länge in den Strom geschaltet, aber die Polarisation (freilich nicht Alle mit gleichem Erfolge) dadurch constant zu halten gesucht, daß sie die Stromstärke durch Veränderung eines gleichzeitig eingeschalteten Rheostatenwiderstandes immer wieder auf die frühere GröÙe brachten. Hierdurch kommt die Polarisation ganz außer Betracht, da nur der Widerstand der Differenz der beiden Flüssigkeitssäulen mit

dem Widerstande eines Drahtes verglichen wird. Andere (Becker, Lenz, Saveljev) haben die Polarisation in Rechnung gebracht, aber allerdings unter der Voraussetzung, daß dieselbe innerhalb der Gränzen ihrer Messungen auch für verschiedene Stromstärken constant sey. Zugegeben, daß auf beiden Wegen der Einfluß der Polarisation eliminiert sey, so müssen die meisten dieser Messungen noch einer anderen Fehlerquelle ausgesetzt seyn, welche in den neuen Widerständen zu suchen ist, die sich auf der Oberfläche der Elektroden bilden. Ich habe mich an einer anderen Stelle¹⁾ darüber ausgesprochen, daß derartige Leitungswiderstände des Ueberganges, ganz abgesehen von dem vielbesprochenen und ebensowenig nachgewiesenen als widerlegten Uebergangswiderstande, überall auftreten müssen, wo sich eine Elektrode mit einer Oxydschicht, einer Gaschicht oder auch nur mit einer Schicht des Elektrolyten in einem Concentrationsgrade bedeckt, in welchem derselbe ein schlechterer Leiter ist, als in der großen Masse der Flüssigkeitssäule. Besonders unvermeidlich wird ein solcher Widerstand bei der Elektrolyse verdünnter Säuren, bei welcher man, um die Polarisation constant genug zu halten, starke Ströme anwenden, und also die Polplatten mit einer reichlichen Menge von Gasblasen bedecken muß. Blicke die Art dieser Bedeckung immer die gleiche, so würde, wenigstens bei der Methode, bei welcher mit gleichbleibenden Stromstärken gearbeitet wird, auch dieser Leitungswiderstand des Ueberganges aus der Rechnung verschwinden. Diese Annahme darf aber nicht gemacht werden; diese Bedeckung muß z. B. bei gleichbleibender Stromstärke mit der Stromdichtigkeit veränderlich seyn, d. h. der Widerstand muß ein anderer seyn, wenn Flüssigkeitssäulen von grösser, und wenn Flüssigkeitssäulen von kleiner Durchschnittsfläche in den Strom eingeschaltet werden, denn in ersterem Falle sind weniger Punkte der Polplatte der Berührung mit der Flüssigkeit entzogen, als in letzterem. Gewiß liegt in diesem Umstande ein Hauptgrund der großen Abweichungen,

1) Diese Annalen Bd. XCIV S. 204*.

welche zwischen den Angaben verschiedener Physiker über den Widerstand ein und derselben Flüssigkeit bei gleicher Temperatur stattfinden').

Betrachtet man außer diesen Abweichungen unter den relativen Widerstandsbestimmungen noch den gänzlichen Mangel an Uebereinstimmung zwischen den Reductionen dieser Bestimmungen auf ein bekanntes Maafs, so dürften neue Untersuchungen über den fraglichen Gegenstand nicht überflüssig erscheinen.

Schon seit längerer Zeit hatte ich mir einen Plan gemacht, nach welchem die Widerstandsmessungen von jedem Einflusse der Elektrodenbeschaffenheit befreit seyn mußten. Wenn man nämlich nur eine Combination aus einer Flüssigkeit und einem Elektrodenpaar kennt, in welchem durch den Strom weder Polarisationen noch neue Widerstände entstehen, so läßt sich dieselbe in Bezug auf Widerstandsmessungen ganz wie ein fester Leiter behandeln; es ist also leicht, ihren Widerstand auf eine bekannte Einheit zu beziehen. Ist dieß geschehen, so sind nur noch Vergleichen zwischen irgend welchen inducirenden Wirkungen in den verschiedenen Flüssigkeiten nöthig, welche Wirkungen nach irgend einem bekannten Gesetze von nichts Anderem, als von der relativen Leitungsfähigkeit dieser Flüssigkeiten abhängen. Sind durch solche Wirkungen, ganz ohne Hinzukommen fester Elektroden, die relativen Widerstände ermittelt, so können dieselben ebenfalls auf das früher angenommene Maafs reducirt werden. Als ich schon einen beträchtlichen Theil meiner Versuche nach diesem Plan durchgeführt hatte, erschien eine Arbeit von Marié-Davy²⁾, in welcher die Leitungsfähigkeit einer Reihe von Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen und bei verschiedenen Temperaturen auf die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers reducirt wird. Der Verfasser sagt von seinen Versuchen, daß deren Resultate weder durch Uebergangswiderstände, noch durch die Veränderungen, welche der Strom

1) Vergl. z. B. Wiedemann's Lehre vom Galvanismus I, S. 205*.

2) *Comptes rendus* LIV. p. 465*; *Institut*. N. 1470 p. 75*.

in den Flüssigkeiten, die er durchläuft, hervorbringt, beeinträchtigt seyn, theilt aber weder die Methode, die er angewandte, noch seine Originalbeobachtungen, sondern nur die aus ihnen abgeleitete empirische Formel mit. Die nach dieser Formel berechneten Werthe stimmen aber so wenig mit meinen Messungen, daß ich meine Versuche ungestört fortsetzte. Ich will im Folgenden den einen abgeschlossenen Theil derselben bekannt machen und über die Mittel berichten, welche ich zur Ausführung des zweiten Theiles angewandt habe.

Als Einheit des Widerstandes benutzte ich, nach Siemens ¹⁾ Vorgang, denjenigen Widerstand, welchen eine Quecksilbersäule von 1 M. Länge und 1 □-Mm. Querschnitt bei 0° C. leistet. Den Mefsapparat, mit welchem ich arbeitete, verdanke ich der Werkstätte von Siemens und Halske. Es ist ein Apparat nach dem Schema einer Kirchhoff'schen Brücke, aber nicht von der Construction, welche Siemens a. a. O. beschrieben hat, sondern ein Stöpselapparat; wird an irgend einer Stelle ein Metallstöpsel, welcher die Verbindung zwischen zwei metallenen Leiterstücken unmittelbar herstellt, herausgezogen, so ist die Leitung zwischen beiden nur noch durch eine Drahtrolle von bekanntem Widerstande vermittelt. Heißen die vier Zweige des Systems *a*, *b*, *c* und *d*, so daß *a* und *b* einerseits, *c* und *d* andererseits mit den unverzweigten Leitern verbunden sind, so ist in der, die Verbindungspunkte *ac* und *bd* mit einander verbindenden Brücke die Stromintensität der Null gleich, wenn

$$a : b = c : d$$

ist. Die Widerstände *a*, *b* und *c* können durch Ausziehen von Stöpseln aus dem Apparat am richtigen Orte eingeschaltet werden; *d* ist durch den zu messenden Widerstand dargestellt, welchen der flüssige Leiter darbietet. Bei meinen Versuchen machte ich $a = b$, dann muß d unmittelbar $= c$ seyn. Da ich bei dieser Combination keinen kleineren Widerstand als 1 hätte messen können, so schaltete ich

1) Diese Annalen Bd. CX S. 1*.

in *c* noch einen kleinen Rheochord ein, dessen beide parallele Platindrähte durch einen, aus gehärtetem Kautschuck gearbeiteten und mit Quecksilber gefüllten, Schlitten laufen. Durch die Verschiebung dieses Schlittens kann mit großer Bequemlichkeit 0,01 Einheit (wenn es nöthig wäre auch kleinere Bruchtheile) abgelesen werden. In der Brücke befand sich ein Spiegelgalvanometer, dessen Stellung mit Fernrohr und Scala abgelesen wurden.

Große Sorgfalt verwandte ich auf die genaue Abgränzung der Flüssigkeit. Diese wurde durch Auskochen von aller absorbirten Luft befreit, noch warm in ein cylindrisches Glasrohr gegeben, dessen Enden gerade abgeschliffen waren. Zu dem Ende wurde zuerst die eine kreisrunde mit einem angelötheten dicken Kupferdraht versehene Metallplatte *a* (Fig. 1 Taf. I) auf das eine Ende der Glasröhre gelegt, und durch ein übergezogenes Rohr von vulcanisirtem Kautschuck luftdicht darauf festgedrückt. Dann wurde das Rohr mit der warmen Lösung gefüllt und die zweite Platte *b* ebenfalls aufgedrückt, welche sich nur dadurch von *a* unterscheidet, daß eine ganz feine Oeffnung durch dieselbe gebohrt ist. Das überstehende Stück der Kautschuckhülle wurde ebenfalls mit der Lösung gefüllt, dann wurde die Platte *b* etwas gehoben und so gegen die Röhre gedrückt, daß alle etwa abgesperrte Luft entweichen mußte. Hierauf wurde das Ende des Rohres so in eine Seitenöffnung des Glases *B* gesteckt, daß die Kautschuckkappe diese Oeffnung dicht verschloß; das Glas *B* wurde dann bis zu seinem Rande ebenfalls mit der Lösung gefüllt, und mit einer Kautschuckplatte, durch welche der Leitungsdraht gesteckt war, so geschlossen, daß es keine Luft enthielt. Die Rückseite der Endplatten und die Leitungsdrähte waren mit einem isolirenden Ueberzuge versehen. In gleicher Weise wurde das Ende *a* in ein zweites Glas *A* gesteckt, eigentlich nur der bequemen Aufstellung wegen, doch wurde auch dieses Glas mit der zu prüfenden Lösung gefüllt, um beide Enden der Röhre unter möglichst gleiche Bedingungen zu versetzen; nur der obere Verschluss unterblieb. Diese ganze

Vorrichtung wurde jetzt in einen Kasten von Weisblech gestellt, und in demselben mit Wasser umgeben, welches durch Gaslampen auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde. Dehnte sich bei einer Temperaturerhöhung die Flüssigkeit aus, so entwich ein Theil durch die feine Oeffnung in das Glas; zog sie sich bei einer Abkühlung zusammen, so füllte sich die Röhre sofort durch den Eintritt neuer Flüssigkeit aus dem Glase, während die obere Kautschuckplatte den dadurch eintretenden Volumveränderungen leicht folgte, ohne Luft in die Gefäße eintreten zu lassen. Die beiden Drahtenden *e* und *f* wurden durch dicke (widerstandslose) Kupferdrähte so mit dem Stöpselapparat verbunden, daß der zwischen ihnen liegende Leiter den Zweig *d* darstellte.

Die Lösungen, deren Widerstände ich in diesem Apparate maß, waren Zinkvitriollösungen. Durch die Untersuchungen von E. du Bois-Reymond¹⁾ ist bekannt, daß amalgamirte Zinkplatten in concentrirten Zinkvitriollösungen gar nicht polarisirt werden. In der That zeigt sich diese auffallende Thatsache auch bei meinen Versuchen sehr deutlich. Wenn man nämlich den Widerstand *c* so aufgefunden hat, daß der Spiegel des Galvanometers in der Brücke auf Null zeigt, wenn also *c* gleich dem Widerstande der Flüssigkeitssäule ist und man kehrt plötzlich die Richtung des Stromes in der ganzen Combination um, so bleibt der Spiegel ruhig auf Null stehen, was natürlich unmöglich wäre, wenn sich im Zweige *d* eine elektromotorische Kraft gebildet hätte. Man könnte demnach den Widerstand einer solchen Zinkvitriolsäule ganz mit derselben Bequemlichkeit und Sicherheit messen, wie den eines Metalldrahtes, wenn man sich von der Abwesenheit eines Uebergangswiderstandes überzeugt hätte. Um über diesen ins Klare zu kommen, stellte ich folgende Versuche an: In die, wie oben vorgerichtete, Röhre wurde, ehe sie verschlossen wurde, eine Reihe amalgamirter Zinkklötze gebracht, welche stempelartig an die Röhrenwände anschlossen, und in ihrer

1) Sitzungsber. d. Berl. Akademie 1859, S. 465.*

Axe mit einem feinen Bohrer durchbohrt waren. Die Klötze haften in der Regel, sobald sie sich berührten, fest aneinander, doch konnten einige immer durch Neigen des Rohres von einander getrennt werden. Lagen alle Klötze dicht aneinander und auch fest an einer Polplatte, so trat der Strom nur an den beiden Enden der Flüssigkeitssäule aus dem Metall in die Flüssigkeit, und durchlief dann dieselbe. Waren die Klötze von einander und von der Polplatte abgerückt, so mußte er mehre Male aus dem Metalle in die Flüssigkeit übertreten, die Länge der durchlaufenden Flüssigkeitssäule aber blieb immer die gleiche.

In einer Versuchsreihe bei 16° C. leistete das Rohr folgende Widerstände:

bei 3 Unterbrechungen	457,3
» 2 »	438,8
» 1 »	429,3
» 0 »	409,4

und in einer anderen, bei $46^{\circ},7$:

bei 3 Unterbrechungen	217,7
» 2 »	215,2
» 1 »	211,4
» 0 »	206,6.

Eine Umkehrung der Stromesrichtung änderte auch hier nichts, es war demnach in der That nicht eine Polarisation, sondern ein Uebergangswiderstand vorhanden, der aber bei höherer Temperatur geringer war als bei niederer. Als nach einigen Tagen, während welchen das Glasgefäß *B* (Fig. 1 Taf. I) unverschlossen geblieben war, ähnliche Versuche angestellt wurden, fielen die Differenzen noch größer aus. Ich vermuthete daher, daß die Absorption der Luft durch die Flüssigkeit hierbei eine Rolle spiele, und begann deshalb die Versuche von Neuem, nachdem ich die Klötze längere Zeit hindurch in einer siedenden Zinkvitriollösung hatte liegen lassen, aus welcher sie, möglichst ohne von der Lösung entblöst zu werden, in das Rohr gebracht wurden. Das Gefäß *B* wurde von jetzt ab, wie oben beschrieben, verschlossen. Jetzt erhielt ich bei $18^{\circ},4$

in einer Lösung von anderer Concentration die Widerstände:

bei 3 Unterbrechungen	460,2
2 " "	460,0
1 " "	459,9
0 " "	459,7

Hier haben die Unterschiede fast ganz aufgehört, und ich glaube somit, wenigstens für die Combination aus Zinkvitriollösung und amalgamirten Zinkplatten den Satz aussprechen zu dürfen:

•Ein Uebergangswiderstand im eigentlichen Sinne des Wortes existirt nicht. Dagegen condensiren die Polplatten jede kleine Gasmenge, welche ihnen durch die Flüssigkeit zugeführt wird; die so condensirte Schicht erzeugt einen Leitungswiderstand des Ueberganges. Wird jede Gascondensation unmöglich gemacht, so kann man mit der Lösung und ihren Polplatten wie mit einem metallischen Leiter experimentiren.“

Ich ging demnach zu den Messungen selbst über. Als Elektromotor dienten zwei grovesche Elemente. Der Schluss des Brückensystems erfolgte immer nur momentan durch Anschlagen eines Schliefshebels an die Unterlage. Auf diese Weise konnte Tage lang mit einer Combination experimentirt werden, ohne dass sich eine Veränderung an den Polplatten zeigte, weil das elektrochemische Aequivalent aller zur Wirkung gekommenen Ströme immer noch äusserst gering war. Bei längeren Schliessungen schwärzte sich die negative Polfläche leicht durch einen Zinkanflug. Um übrigens auch bei den kurzen Schliessungen beide Platten möglichst gleichförmig zu erhalten, wurde die Stromrichtung während einer Versuchsreihe öfter gewechselt.

Ich habe es für nöthig gehalten, an den Lösungen dieses einen Salzes, auf welche alle andere bezogen werden sollen, eine große Anzahl von Messungen zu machen, und mich nicht wie Marié-Davy mit etwa 12 Beobachtungen zu begnügen, um daraus eine Formel für die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Concentration, und eine

andere über die Abhängigkeit von der Temperatur abzuleiten. Ich lasse zunächst die Beobachtungstabellen folgen, in denen die Beobachtungen nach dem Salzgehalte und der Temperatur geordnet, nicht in der Reihenfolge, in welcher sie angestellt wurden, zusammengestellt sind:

No.	Salzgehalt in 100 Grm.		t	Widerstand beobachtet	Leitungsfähigkeit reducirt auf die des Quecksilbers = 1
	Lösung	Wasser			
1	7,21 } 7,15 } 7,18	7,73	9,4	1147,7	0,000001842
			12,0	1066,7	1981
			13,0	1039,6	2033
			15,1	990,5	2134
			19,9	887,3	2382
			26,5	770,2	2744
			28,0	742,0	2849
			34,8	655,3	3225
			41,1	601,2	3516
			45,0	560,5	3771
			45,7	558,8	3782
			54,1	500,5	4223
			66,1	446,6	4733
			78,6	407,4	5188
2	9,35 } 9,33 } 9,34	10,32	11,5	890,0	0,000002375
			15,3	815,4	2592
			18,5	764,0	2767
			22,8	688,8	3069
			28,0	619,2	3413
			35,2	544,3	3883
			43,5	478,4	4418
			48,1	447,6	4722
			49,7	436,3	4845
			59,1	391,7	5395
			70,5	355,5	5947
			81,0	333,4	6340
3	11,89 } 11,87 } 11,88	13,48	15,7	697,2	0,000003032
			23,5	591,1	3576
			27,8	535,4	3948
			30,4	510,3	4142
			36,6	458,4	4611
			41,9	417,4	5064
			53,3	355,5	5946
			64,1	316,8	6672
			73,1	290,8	7268
			80,8	275,4	7675

No.	Salzgehalt in 100 Grm.		t	Widerstand beobachtet	Leitungsfähig- keit reducirt auf die des Quecksilbers = I
	Lösung	Wasser			
4	15,62	15,60	18,48	15,3	0,000003539
	15,59			20,3	3996
				24,5	4377
				29,5	4872
				37,5	5624
				45,7	6397
				53,7	7102
				56,5	7436
				69,1	8488
				79,5	9170
				85,0	9543
5	17,76	17,75	21,58	10,4	0,000003514
	17,75			13,2	3789
				18,1	4266
				22,8	4719
				32,2	5323
				41,8	6640
				50,5	7560
				64,9	8945
				71,8	9512
6	19,58	19,61	24,39	13,5	0,000003902
	19,64			15,9	4081
				21,3	4636
				25,8	5107
				29,4	5433
				37,4	6464
				51,3	7846
				63,3	9017
				78,0	10336
7	20,47	20,41	25,64	13,9	0,000003977
	20,35			17,8	4294
				21,4	4671
				27,3	5268
				33,4	5983
				43,0	7051
				51,3	7964
				56,1	8455
				75,2	10346
8	21,66	27,65		11,0	0,000003641
				16,4	4201
				26,0	5197
				53,3	8341
				71,1	10241
				76,3	10708

No.	Salzgehalt in 100 Grm.		t	Widerstand beobachtet	Leitungsfähig- keit reducirt auf die des Quecksilbers = 1
	Lösung	Wasser			
9	21,83	27,92	8,7	619,9	0,000003410
			11,6	561,6	3764
			23,5	422,5	5003
			48,7	267,2	7910
			60,3	231,7	9122
			70,6	207,4	10191
10	22,08 } 22,20 }	28,43	13,6	529,2	0,000003994
			14,5	518,3	4078
			23,5	420,4	5004
			26,2	399,7	5288
			29,0	376,1	5620
			40,7	301,5	7010
			43,5	288,6	7324
			49,9	260,6	8111
			58,9	230,3	9178
			59,0	230,1	9186
			68,0	208,0	10162
			74,5	196,0	10784
			77,5	191,6	11032
			78,0	190,4	11098
11	22,47 } 22,41 }	28,93	11,6	566,0	0,000003734
			14,2	535,3	3951
			16,8	496,0	4261
			20,6	450,3	4694
			26,7	394,7	5855
			35,0	335,6	6298
			43,6	289,4	7304
			51,8	255,4	8276
			60,0	229,5	9210
			73,8	198,5	10648
			75,5	188,9	11189
12	22,59	29,19	10,3	585,6	0,000003609
			14,5	525,0	4026
			18,1	478,7	4415
			25,3	403,7	5236
			35,0	331,6	6374
			45,2	278,6	7586
			60,7	226,7	9324
			79,4	188,7	11201
13	23,15	30,12	9,3	607,2	0,000003481
			14,3	527,5	4007
			24,9	408,8	5170
			31,9	358,6	5894

No.	Salzgehalt in 100 Grm.		t	VWiderstand beobachtet	Leitungsfähig- keit reducirt auf die des Quecksilbers = 1
	Lösung	Wasser			
13	23,15	30,12	46,2 71,7	278,5 200,9	0,000007589 10521
14	23,76 } 23,66	30,99	9,5 11,8 14,5 20,0 26,2 34,4 47,2 62,9 78,6	596,6 544,2 512,7 455,5 388,3 330,2 264,3 215,1 184,9	0,000003543 3875 4123 4640 5443 6401 7997 9826 11431
15	24,28	32,06	10,7 12,9 14,2 22,7 31,9 45,0 58,5 78,1	585,8 552,8 529,3 427,6 350,3 275,6 227,5 184,6	0,000003608 3824 3993 4943 6034 7669 9291 11450
16	25,25 } 25,28	33,83	12,0 18,5 27,5 32,9 40,3 42,4 51,1 59,7 67,1 71,9 80,5	573,6 474,6 385,0 349,6 298,7 293,0 252,6 224,4 205,3 194,6 180,2	0,000003685 4454 5490 6046 7076 7214 8368 9419 10296 10862 12003
17	26,81	36,63	11,7 16,6 28,0 32,0 44,2 59,6 73,4	585,5 509,1 387,3 355,5 278,3 223,8 188,8	0,000003610 4152 5457 5946 7595 9444 11195
18	26,80 } 26,92	36,83	9,5 13,4 27,3 42,2 62,5	628,8 557,7 393,6 292,5 215,9	0,000003316 3790 5370 7226 9790

No.	Salzgehalt in 100 Grm.		f	Widerstand beobachtet	Leitungsfähig- keit reducirt auf die des Quecksilbers = 1
	Lösung	Wasser			
19	29,25 } 28,97	40,78	9,3	660,0	0,000003202
	28,69		18,2	505,5	4181
			23,6	441,4	4789
			30,0	381,0	5548
			35,8	335,3	6304
			42,8	294,2	7184
			46,6	270,2	7823
			54,6	239,9	8811
			59,6	221,5	9543
			66,7	204,7	10326
			83,5	172,2	12275
20	32,08 } 32,09	47,47	20,0	528,3	0,000004016
	32,10		33,3	370,0	5726
21	32,50	48,15	10,8	700,0	0,000003020
			17,7	570,2	3707
			18,6	555,4	3806
			21,8	509,6	4148
			30,2	410,6	5148
			39,5	334,8	6313
			44,0	307,0	6885
			50,8	268,6	7853
			55,1	251,3	8111
			69,9	205,6	10281
			73,7	194,2	10884
			80,5	179,5	11802
			82,1	177,2	11928
22	33,58 } 33,71	50,85	13,4	697,15	0,000003032
	33,84		13,5	695,2	3040
			14,1	681,5	3101
			14,7	666,0	3174
			18,0	589,45	3586
			20,0	656,5	3798
			21,5	534,3	3955
			24,7	500,2	4226
			29,5	431,0	4904
			33,2	400,95	5272
			46,0	299,1	7067
			49,3	284,65	7425
			53,6	263,2	8031
			57,5	247,4	8544
			64,1	222,65	9493
			66,0	215,7	9799
			69,0	208,5	10137
			69,5	206,5	10236

No.	Salzgehalt in 100 Grm.		t	Widerstand beobachtet	Leitungsfähig- keit reducirt auf die des Quecksilbers = 1				
	Lösung	Wasser							
122	33,58	33,71	50,85	73,3	196,1	0,0000010779			
1211	33,84			74,5	193,8	10906			
6271				82,5	179,25	11792			
123	35,04	53,94	0	1145,0	0,000001846				
1217							10,2	807,3	2618
2267							11,1	800,0	2643
1184				13,5	745,2	2836			
2122				14,5	719,6	2937			
2210				15,7	696,4	3035			
2722				17,5	638,2	3312			
				20,3	584,7	3615			
21010000,0				25,8	504,3	4191			
2172				38,1	366,5	5767			
				46,4	309,7	6825			
22000000,0				59,5	245,3	8617			
7072				73,0	201,8	10474			
2002				79,2	187,3	11285			
24	37,81	60,79	10,6	940,0	0,000002249				
2113							13,8	830,0	2547
2223							18,6	705,0	2998
2287				23,3	612,4	3451			
1112				27,5	544,3	3883			
12501				30,5	496,6	4254			
12201				37,2	414,5	5099			
20217				46,3	340,3	6211			
22911				56,6	278,5	7589			
				64,5	242,4	8720			
22000000,0				73,1	213,5	9900			
2102				79,1	197,7	10691			
1212				82,0	190,6	11089			

Zur Erläuterung dieser Tabellen dient Folgendes: Der Salzgehalt der Lösung wurde gewöhnlich durch zwei Analysen bestimmt, welche in der zweiten Spalte untereinander stehen. Hinter der Klammer steht deren Mittel. Wo zwei Analysen gemacht sind, ist die eine jedesmal mit einem Theile der Lösung ausgeführt, welche noch nicht zum Versuche gebraucht worden war, die andere mit einem Theil der, nach Vollendung der Versuchsreihe, aus dem

Rohre genommenen Lösung. Man sieht, daß beide Lösungen von einander nicht verschieden sind. In der dritten Spalte ist diejenige Salzmenge angegeben, welche mit 100 Gramm Wasser in der Lösung verbunden ist. Die vierte Spalte giebt die unmittelbar beobachteten Werthe von d , immer auf dieselbe Glasröhre (No. 1) bezogen, mit welcher alle 24 Versuchsreihen ausgeführt sind. Zur Uebertragung der gefundenen Widerstände auf die Quecksilber-einheit dienen folgende nähere Bestimmungen:

Länge des Rohres = 297^{mm}

Gewicht des Quecksilbers, welches das

Rohr bei 15° faßt (Mittel aus 3 Wä-

gungen) = 565^{gr},917

Spec. Gewicht ¹⁾ des Quecksilbers bei 0°

gegen Wasser bei 4° = 13,596.

Ausdehnung des Quecksilbers ²⁾ für 1° C. = 0,00017405

Spec. Gewicht des Quecksilbers bei 15° = 13,560

Inhalt des Rohres = 41,733^{cm. cub.}

Querschnitt desselben = 140,51^{mm} □

Daher Widerstand des mit Quecksilber von 0° gefüllten Rohres = 0,0021136.

Durch Division mit dieser Zahl in die beobachteten Werthe wird der Leitungswiderstand der Lösung reducirt auf den des Quecksilbers = 1 erhalten. Um nicht zu viele Zahlen drucken zu müssen, habe ich diese Werthe fortgelassen, und werde später nur einige Beispiele aus denselben anführen. Die letzte Spalte enthält die umgekehrten Werthe der so eben gefundenen, also die Leitungsfähigkeit der Lösung bezogen auf die des Quecksilbers = 1.

Zur Controle für die Uebertragung und gleichzeitig um mich zu versichern, daß kein Umstand vorhanden sey, welcher den Widerstand von der Stromdichtigkeit abhängig mache, stellte ich noch einige Versuche mit einem anderen Rohre von sehr abweichenden Ausmessungen an:

1) Nach Regnault, diese Ann. LXXIV, 55.*

2) Nach Mielitzer, diese Ann. LXXX, 84.*

Länge des Rohres (No. II) = 207^{mm}
 Quecksilbergehalt bei 20°,7 = 84^{gr},954
 Spec. Gewicht des Quecksilbers bei
 20°,7 = 13,547
 Inhalt des Rohres = 6,271^{cm. cub.}
 Querschnitt desselben = 30,294^{mm} □
 Daher Widerstand des mit Quecksilber von 0° gefüll-
 ten Rohres = 0,006832.

Die beiden Röhre I und II wurden neben einander in dasselbe Wasserbad gebracht, nachdem sie mit der gleichen Lösung gefüllt waren:

	Rohr No. II		Rohr No. I	
	beobachtet	beobachtet	berechnet	
19°,8	1582,5	489,8	489,5	
45°,0	980,5	304,4	303,3	
74°,1	720,2	223,9	222,8	

Nachdem das Gefäß B an beiden Röhren 24 Stunden lang unverschlossen gestanden hatte:

20°,1	1617,8	495,5	500,5
12°,4	1955,4	601,5	604,9
15°,2	1810,4	557,9	560,1

Und nach abermals 24 Stunden:

17°,4	1806,5	529,8	558,8
-------	--------	-------	-------

Der Widerstand im engen Rohre II wurde also verhältnißmäßig durch den Einfluß der Luft immer größer, so lange aber dieser Einfluß noch nicht vorhanden war, war die Uebereinstimmung zwischen den, an dem engeren und an dem weiteren Rohre ermittelten Widerständen eine vollkommene.

Was die Beobachtungsergebnisse betrifft, so übersieht man sie am leichtesten in der graphischen Darstellung (Fig. 2 Taf. I). Als Abscissen sind die Temperaturen (während beständigen Umrührens im Wasserbade dicht an der Röhre gemessen) aufgetragen, als Ordinaten die Leitungswiderstände. Die an den Curven stehenden Ziffern bezeichnen die Nummer der Versuchsreihe. Zuerst ist der Gang der Curven bei zunehmender Concentration ein ganz paralle-

ler, dabei steigt der Widerstand mit abnehmender Temperatur, aber nicht proportional der Abnahme, sondern, wie es Hankel¹⁾ zuerst angegeben hat, um so mehr, je näher die Temperatur dem Nullpunkte liegt. Die Lösung von etwa 22 Proc. Salzgehalt ist die letzte, welche sich diesem Gesetze fügt. Von jetzt ab steigen die Curven (nunmehr punktirt gezeichnet) nach einem andern Gesetze, und zwar im Allgemeinen ebenfalls so, wie Hankel die Abhängigkeit des Widerstandes von der Concentration gefunden hatte, daß nämlich der Widerstand bei einer gewissen Concentration ein Minimum erreicht und dann bei höherer Concentration wieder stark zunimmt. Auch Pouillet's²⁾ und E. Becquerel's³⁾ Versuche zeigen ein solches Minimum. Aus meinen Curven sieht man, daß dieses Minimum bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Lage hat; bei 10° z. B. hat die Curve 10 noch die tiefste Lage, bei 40° schon die Curve 19, und bei 85° treffen die Curven 10 und 24 zusammen, deren letztere bei 12° sogar die Curve 2 schneidet. Das Auftreten des Minimums überhaupt, sowie das Verschieben desselben mit der Temperatur steht völlig im Einklang mit der Bemerkung, welche Hankel⁴⁾ macht: »die gesättigte Lösung zeigt sich sehr schwerflüssig, und namentlich bei niederen Temperaturen möchte ich sie fast zähflüssig nennen. Durch die Erwärmung verliert sich aber dieser Zustand zum Theil, und damit tritt zugleich eine so außerordentlich starke Verringerung des Widerstandes ein, wie sie keine andere der untersuchten Flüssigkeiten darbietet.« Noch specieller betrachtet Wiedemann⁵⁾ diesen Einfluß der Concentration auf den Widerstand: »Da die Zähigkeit der Lösungen mit ihrer Concentration in den meisten Fällen zunimmt, so muß die Leitungsfähigkeit derselben langsamer wachsen,

1) Diese Ann. LXIX, 262.*

2) Diese Ann. XLII, 299*, aus C. R. IV, 785.

3) *Ann. de chim. et de phys.* (3) XVII, 267.*

4) a. a. O. S. 263.*

5) *Lehre vom Galvanismus* I, S. 425.*

als ihr Salzgehalt sich vermehrt; ja es kann bei gesteigertem Salzgehalte kommen, daß die Zähigkeit schneller zunimmt, als der erstere, und so bei einer bestimmten Concentration ein Maximum der Leitungsfähigkeit sich einstellt ¹⁾.“

Einige Versuche veranlassen mich in dieser Erklärungsweise noch weiter zu gehen. Die letzten Reihen enthalten nämlich Beobachtungen bei Temperaturen, unterhalb derjenigen, bei welchen die betreffenden Lösungen vollkommen gesättigt waren. Die Lösung 24 wurde in der Siedhitze gesättigt, heiß filtrirt (wobei sich eine Quantität des Salzes ausschied) und sogleich nach Füllung des Apparates etwa eine Stunde lang in einer Temperatur von über 80° gehalten, damit bestimmt alles Salz gelöst war. Dann wurden bei immer niedrigeren Temperaturen die Messungen angestellt. Aehnlich war das Verfahren bei der Lösung 23, nur wurde dort die Abkühlung bis auf 0° getrieben. Wenn man die Curven für diese beiden Lösungen bei niederen Temperaturen vergleicht, so findet man durchaus nichts Auffallendes, und doch war die Flüssigkeit durch und durch erstarrt; bei der Lösung 23 bei 0° so fest, daß bei einem Neigen des Apparates kaum noch eine Bewegung wahrgenommen werden konnte. Hier handelt es sich nicht mehr um Schwerflüssigkeit, sondern um ein Bewegungshinderniß, hervorgebracht durch Einlagerung fester Körper, welche zur Leitung des Stromes in keiner Weise beitragen, sondern lediglich als träge Massen zu betrachten sind. Ich denke mir deshalb auch schon den schwerflüssigen Zustand der Lösungen als einen solchen, in welchem feste Theilchen der Flüssigkeit beigemengt sind, zuerst vielleicht noch in so kleinen Dimensionen, daß sie mit durch ein Filtrum gehen können, dann immer größer werdend. Wäre dieß nicht der Fall, so müßte die Curve an der Stelle, welche dem Erstarrungspunkte entspricht,

1) Für die analoge Erscheinung bei der verdünnten Schwefelsäure hat Magnus eine andere, auf chemische Ursachen gegründete, Erklärung gegeben; diese Ann. CIV, S. 579. *

einen Bruch zeigen. Da dieser nirgend zu finden ist, so muß ein allmählicher Uebergang aus der gesättigten Lösung durch die übersättigte in die Lösung mit ausgeschiedenen Krystallen stattfinden.

Es ist übrigens wohl selbstverständlich, daß diese Erklärung nicht etwa der Anschauung Wiedemanns von der Zähigkeit der Flüssigkeiten widersprechen soll; sie geht vielmehr auf das Wesen dieser Zähigkeit etwas näher ein.

Um für die absoluten Größen der gefundenen Leitungsfähigkeiten einen empirischen Ausdruck zu finden, habe ich zunächst für alle 24 Reihen die Leitungsfähigkeit bei 20° durch Interpolation aus den zunächstliegenden Beobachtungen aufgesucht. Diese Werthe sind in der Curve Fig. 3 Taf. I graphisch dargestellt. Man sieht aus denselben ebenso, daß man das Leistungsvermögen nicht (wie es Marié-Davy will) durch eine Gleichung $l = a + bp$ (wo p den Salzgehalt bezeichnet) darstellen kann: wie man aus den Curven Fig. 2 Taf. I sieht, daß man den Widerstand nicht (wie es E. Becquerel will) durch eine Gleichung $r = a + \frac{b}{q}$ versinnlichen darf. Auch eine Gleichung zweiten Grades entspricht dem Zwecke noch keineswegs. Ich wählte deshalb die Form

$$l_{20} = a + bp - cp^2 + dp^3$$

worin l_{20} die Leitungsfähigkeit einer Lösung bei 20° , p die in 100 Grammen Wasser aufgelöste Menge wasserfreien schwefelsauren Zinkoxyds, und a , b , c und d Constante bedeuten. Die Formel gilt für die angewandten Concentrationsgrößen; die Versuche auf größere Verdünnungen auszudehnen, war nicht thunlich, da schon bei der Reihe 1 Spuren von Polarisation merklich wurden. Da die einzelnen gefundenen Werthe von l_{20} sich so gut der Curve anschließen, so habe ich es nicht für nöthig gehalten, zur Berechnung der Constanten alle Beobachtungen heranzuziehen: die Constanten sind vielmehr nur aus vier Gleichungen hergeleitet. Ich wählte dazu die Reihen 2 und 22 als die äußersten (indem ich 1 wegen eingetretener Pola-

risation, 23 und 24 wegen der Erstarrung ausschloß) und außerdem zwei beliebige, zu beiden Seiten des Maximums und nicht zu weit von demselben entfernt gelegene, nämlich 6 und 16. Die Bestimmung der Constanten ergab:

$$a = 0,000000124$$

$$b = 0,0000004131$$

$$c = 0,000000007874$$

$$d = 0,0000000005079$$

oder: $\log b = 0,5331461 - 7$

$$\log c = 0,8961808 - 9$$

$$\log d = 0,7057578 - 11$$

Nach dieser Formel sind die Werthe der Leitungsfähigkeit bei 20° berechnet, und in der nachfolgenden Tabelle neben die, durch Interpolation gefundenen Werthe gestellt, wobei der Bequemlichkeit wegen die erforderliche Multiplication mit 10^{-9} unterlassen ist. Die letzte Spalte enthält die Abweichungen der Rechnung von der Beobachtung:

No.	Salzgehalt in 100 Grm. VWasser	Leitungsfähigkeit bei 28° C.		Differenz
		gefunden	berechnet	
1	7,73	2387	2315	+0072
2	10,32	2864	2864	
3	13,48	2417	3408	+ 9
4	18,48	3921	3992	- 71
5	21,58	4450	4487	- 37
6	24,39	4502	4502	
7	25,64	4528	4545	- 17
8	27,65	4594	4615	- 21
9	27,92	4638	4621	+ 17
10	28,43	4641	4630	+ 11
11	28,93	4626	4638	- 12
12	29,18	4628	4641	- 13
13	30,12	4632	4649	- 16
14	30,99	4640	4651	- 11
15	32,06	4632	4645	- 13
16	33,83	4626	4626	
17	36,63	4541	4557	- 16
18	36,83	4540	4541	- 1
19	40,78	4383	4393	- 10
20	47,25	4016	4030	- 14
21	48,15	3955	3973	- 18
22	50,85	3798	3798	
23	53,94	3582	3585	- 3
24	60,79	3133	3117	+ 16

Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Leitungsfähigkeit geben die Curven Fig 4. Taf. I den besten Aufschluß. Die Zunahme findet in der That im Allgemeinen der Temperaturerhöhung proportional statt, aber die, den geringen Concentrationen zugehörigen Lösungen weichen von diesem Gesetze bei hohen, die den grofsen Concentrationen zugehörigen bei ganz niederen und ganz hohen Temperaturen etwas ab. Auf einer langen Strecke mittlerer Temperaturen sind die Curven fast geradlinig. Ich habe deshalb für jede der Reihen die Zunahme an Leitungsfähigkeit aufgesucht, welche durchschnittlich zwischen der Mitte der zwanziger und der Mitte der vierziger Grade stattfindet, indem ich die, gerade diesen Temperaturen zunächst liegenden, Beobachtungen jeder Reihe zu Grunde legte. Die folgende Tabelle enthält in der zweiten Spalte den auf diese Weise gefundenen Zuwachs für 1° Temperaturzunahme, ausgedrückt in derselben Einheit, wie die Zahlen der letzten Tabelle. Man erkennt sogleich eine Gesetzmäßigkeit in diesen Differenzen, aber nicht die, welche Marié Davy angenommen hat, dafs nämlich diese Zunahme für jede Concentration derselbe aliquote Theil der Leitungsfähigkeit bei 10° sey. (Auch E. Becquerel hat diese Annahme gemacht)¹⁾. Ich berechnete den Coëfficient der Zunahme = z aus drei Gleichungen von der Gestalt:

$$Z = a + bp - cp^2$$

und benutzte dazu die Reihen 3, 18 und 23, weil bei diesen die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung am kleinsten gewesen waren. Durch Bestimmung der Constanten nahm die Gleichung die Form an:

$$Z_{10} = 32,09 + 4,0364p - 0,04073p^2,$$

oder:

$$\log b = 0,6059945$$

$$\log c = 0,6099419 - 2.$$

Nach dieser Formel sind die Werthe in der dritten Spalte der folgenden Tabelle berechnet. Die Unterschiede zwischen den Zahlen der zweiten und dritten Spalte sind

1) Diese Annalen Bd. LXX S. 254*.

vorzüglich dem Umstande zuzuschreiben, daß es sehr schwer ist, die Temperatur im ganzen Rohre absolut gleichförmig zu halten. Den Widerstandsmessungen selbst fällt keine Schuld zu. Aus den berechneten Werthen von l_{200} und den berechneten Werthen von κ_{10} sind dann die berechneten Werthe von l_{30} in der fünften Spalte der folgenden Tabelle abgeleitet, während in der letzten Spalte die Abweichungen zwischen Versuch und Rechnung aufgeführt sind. Im Allgemeinen sieht man, daß diese Rechnung sogar für 50° noch sehr wohl zutrifft, nur für die stärksten Concentrationen werden die Abweichungen merklich und gesetzmäßig¹⁾.

No.	Zunahme des Leitungsvermögens für 1° C.		Leitungsvermögen bei 50° C.		Differenz
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	
1	54,1	57,1	4008	4028	- 20
2	65,9	69,4	4862	4946	- 84
3	79,1	79,1	5688	5781	- 93
4	95,3	94,8	6776	6776	0
5	101,1	100,2	7507	7493	+ 14
6	107,4	106,3	7719	7691	+ 28
7	112,3	108,8	7827	7809	+ 18
8	115,1	112,6	7961	7990	- 29
9	115,4	113,0	8046	8011	+ 35
10	114,7	113,9	8123	8047	+ 76
11	116,3	114,8	8086	8082	+ 4
12	118,1	115,2	8124	8097	+ 27
13	113,5	116,7	8026	8230	-204
14	121,6	118,0	8145	8191	- 46
15	122,2	119,6	8269	8233	+ 36
16	121,9	122,0	8223	8286	- 63
17	126,7	125,3	8291	8316	- 25
18	125,5	125,5	8211	8306	- 95
19	131,9	128,9	8243	8260	- 17
20		131,9		7987	
21	131,3	132,0	7751	7938	-187
22	130,0	132,0	7524	7758	-234
23	131,3	131,3	7317	7524	-193
24	127,8	126,9	6712	6924	-212

Ein Vergleich zwischen den Resultaten meiner Messun-

- 1) Bei der Reihe 13 ist wahrscheinlich ein Fehler in der, nur einmal gemachten, Analyse der Lösung vorgekommen. Sowohl κ_{10} als l_{30} zeigen starke Abweichungen von der Rechnung.

gen und den Angaben anderer Physiker, soweit ein solcher durch die Vergleichbarkeit der Einheit möglich wird, ergibt Folgendes. Von Marié-Davy liegen, wie schon bemerkt, keine Versuche sondern nur Formeln vor. Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß dieselben für Zinkvitriollösung ganz unbrauchbar sind. (Die für andere Flüssigkeiten gegebenen kann ich noch nicht beurtheilen.) Ich habe für sechs beliebige Beispiele den Werth nach meiner Formel (Bz.) und nach Marié-Davy's (M. D.) berechnet.

Temperatur	Reihe	Leitungsfähigkeit nach		Widerstand
		Bz.	M. D.	
10°	1	0,000001744	0,000002282	573394
20	24	3117	22322	320822
30	18	5796	17030	172533
40	2	4252	5754	235182
50	11	8082	18885	123874
60	3	6572	10083	152161

Der Anschaulichkeit wegen enthält die letzte Spalte dieser Tabelle auch die Widerstände für die gegebenen Beispiele, d. h. die umgekehrten Werthe der von mir berechneten Leitungsfähigkeiten. Durch einen Vergleich der dritten Spalte mit den in den Beobachtungstabellen gegebenen Zahlen kann man sich leicht überzeugen, daß Rechnung und Beobachtung nicht weit auseinander gehen; die vierte Spalte aber muß ungeheure Abweichungen geben, da Marié-Davy's Formel dem Maximum gar nicht Rechnung trägt.

E. Becquerel theilt Versuche an drei Lösungen mit: nämlich einer bei 14°, 4 concentrirten Lösung von 1,441 spec. Gew., an der doppelt- und an der vierfach-verdünnten Lösung, d. h. an Lösungen mit etwa 33,2, 19,9 und 12,3 Proc. Salzgehalt, oder Lösungen in denen auf 100 Grm. Wasser bezüglich 49,7, 24,3 und 14,0 Grm. Salz kommen. Die mitgetheilten Messungen sind auf die Leitungsfähigkeit des Silbers = 100000000 bezogen. Ueberträgt man sie mit Hülfe der Angabe von Siemens ¹⁾, daß

1) Diese Ann. CX, 18.*

Silber 56,2mal besser leitet, als Quecksilber, auf unsere Einheit, so werden folgende Zahlen erhalten:

Salzgehalt von 100 Grm Wasser	Temp.	Leitungsfähigkeit nach		
		Becquerel		Bz.
		Silber = 100000000	Quecksilber = 1	
49,7	14,4	5,77	0,000003243	0,000003133
24,3		7,13	4007	3905
14,0		5,43	3052	3047

Hier ist die Uebereinstimmung sehr gut, bei der geringsten Concentration sogar vollkommen. Als Coëfficienten für die Zunahme der Leitungsfähigkeit dieser letzten Lösung bei einer Temperaturerhöhung um 1° zwischen 20° und $54^{\circ},3$ giebt Becquerel die Zahl 0,0223. Dieß würde, da nach meinen Versuchen die Leitungsfähigkeit jener Lösung bei $20^{\circ} = 0,000003498$ ist, in der früher gebrauchten Einheit der Zahl 78,0 entsprechen; ich finde nach meiner Formel 80,6, also ebenfalls nahezu denselben Werth.

Zur Vergleichung von Horsford's Untersuchungen ist gegeben ¹⁾, daß sein neusilberner Maafsdraht einen 12,4mal so großen Widerstand hatte, als reines Silber, und da dieses 56,2mal besser leitet, als Quecksilber, so ist der Widerstand des Neusilbers 4,6mal geringer als der des Quecksilbers. Seine Lösungen enthielten auf 100 CC. bezüglich 7,287 und 4,175 Grm. trocknen Zinkvitriol ²⁾, und hatten einen 1896000 und einen 2663400 mal größeren Widerstand, als Neusilber. Da Horsford diese Zahlen selbst nur als Annäherungen gelten läßt, so würde eine genaue Zusammenstellung nichts nützen. Ich bemerke daher nur, daß in meiner Einheit jene Lösungen die Leitungsfähigkeiten 0,000002426 und 0,000001727 (zwischen 18° und 20°) haben würden. Nach den früheren Tabellen ist die Lei-

1) Diese Ann. LXX, S. 240.*

2) Horsford schreibt ZnO , SO^3HO , was ich leider im Repertorium der Physik VIII, 184 nachgeschrieben habe. Aus dem Folgenden ergibt sich, daß trocknes Salz gemeint ist.

tungsfähigkeit einer Lösung, welche in 100 Grm. Lösung 7,18 Grm. Salz enthält bei $20^{\circ} = 0,000002387$. Die ähnliche Lösung Horsfords hat auch einen ganz ähnlichen Widerstand.

In derselben Neusilbereinheit findet Becker ¹⁾ den Widerstand zweier Zinklösungen, deren eine 64,5, die andere 38,58 Proc. krystallisirten Zinkvitriol enthielt bei 20° bezüglich $= 819700$ und 888630 . In der folgenden Tabelle sind diese Zahlen auf meine Einheit übertragen und mit den, nach meiner Formel berechneten Werthen verglichen.

Gehalt an		Leitungsfähigkeit für Quecksilber = 1 nach	
kryst. Salz in 100 Grm. Lösung	wasserfr. Salz in 100 Grm. Wasser	Becker	Bz.
64,5	56,5	* 0,000005665	0,000003433
38,58	27,5	5176	4612

Diese Zahlen stimmen vielleicht schon aus dem Grunde schlecht mit einander, weil die Angaben über die Leitungsfähigkeit des Neusilbers gar zu verschieden sind. Aber vor Allem auffallend ist der Umstand, dass Becker die Leitungsfähigkeit der ganz concentrirten Lösung größer fand, als die der verdünnteren, für diese letztere liegt nach meinen Messungen die Leitungsfähigkeit dem Maximum nahe. Der Grund dieser Abweichung muß wohl in der angewandten Methode gesucht werden.

Es bleibt mir noch übrig anzuführen, in welcher Weise ich das Verhältniß der Leitungsvermögen der Zinkvitriollösungen und anderer Flüssigkeiten zu ermitteln versucht habe. Es war Faraday ²⁾ gelungen, einen Inductionstrom in einer Flüssigkeitsspirale zu erregen. Ein langer Kautschuckschlauch wurde um eine, einen Eisenkern enthaltende, Inductionsrolle solenoidförmig aufgewickelt, und mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. In beide Schlauchenden

1) Liebigh und Wöhler Annalen LXXIII, 25.*

2) Diese Ann. XCII, 299.*

tauchten Platinelektroden, welche mit den Galvanometerdrähten in Verbindung standen. Sobald ein Strom in der inducirenden Rolle unterbrochen wurde, zeigte das Galvanometer einen inducirten Strom in der Flüssigkeitssäule an. Hier war aber immer noch die Vermittelung von Metallelektroden nöthig. Ich liefs mir deshalb ein Solenoïd aus Glasröhren winden, dessen Enden ich durch gerade Glasröhren und Kautschuckschlauchstücke mit einem, ebenfalls aus Glasröhren gewundenen Multiplicator (von zwei übereinandergerollten Lagen zu je acht Windungen) verband. Diese ganze Glasarbeit hat Geißler in Bonn mit grofser Geschicklichkeit ausgeführt. Das ganze Röhrensystem wurde nun mit Flüssigkeit gefüllt und in sich geschlossen. Bei einiger Uebung liefs sich dies so ausführen, dafs nirgend eine Luftblase sichtbar war. Auch der Volumenveränderung der Flüssigkeit war durch einen Hülfapparat Rechnung getragen. Wenn nun dasselbe Röhrensystem mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt war, so mufsten die Inductionsströme, welche die Unterbrechung des, auf immer gleicher Stärke gehaltenen, Hauptstromes in ihnen erzeugte, unmittelbar ein Maafs für ihren Widerstand abgeben. Zur Messung dieser Inductionsströme war im Glasmultiplicator ein Stahlspiegel aufgehängt, welcher mit Fernrohr und Scala beobachtet wurde. Es gelang aber nicht, brauchbare Ausschläge zu bekommen, weil der inducirende Apparat dem Spiegel immer zu nahe stehen mufste, um nicht durch zu lange Zuleitungsröhren die ohnehin grofsen Widerstände noch mehr zu vergröfsern.

Ich ging demnach zu einer anderen Methode über. Ich verfertigte einen Dämpfer, ganz nach dem Schema, welches W. Weber ¹⁾ gegeben hat. Die innere Büchse, in welcher der Stahlspiegel schwingt, und das Rohr, welches den, den Spiegel tragenden, Faden enthält, sind aus Glas gefertigt; die Stelle der dicken Kupferhülle vertritt aber ein Kasten, welcher die Flüssigkeit aufnehmen kann. Wenn nun einmal diese Kasten mit Zinklösung von bekannter Concen-

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen.

tration und Temperatur, ein anderes Mal mit einer beliebigen anderen Lösung gefüllt, und der Spiegel in Schwingungen versetzt wird, so muß aus den, in beiden Fällen beobachteten logarithmischen Decrementen ein einfacher Schluss auf das Leitungsvermögen beider Lösungen gezogen werden können. Auch diese Methode hat mir noch keine Resultate geliefert; ich sehe aber gar keinen Grund, welcher ein Gelingen der Messungen nach diesem Principe ein für alle Mal verhindern könnte. Hoffentlich hat nur die Kleinheit der Ausmessungen, in denen der Apparat bisher ausgeführt war, die Dämpfung verschwindend klein gemacht.

Erlangen im Juli 1862.

II. Ueber die Dispersion des Lichts;

von Dr. Christoffel,

Privatdocent an der Universität zu Berlin.

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Akad. 1861, October 14 und 31)

Seit den Untersuchungen Cauchy's über die Dispersion des Lichtes hat man sich vielfach mit diesem Problem beschäftigt, theils um nachzuweisen, daß die Resultate des *Mémoire sur la dispersion*, in Folge der ihnen zu Grunde gelegten Voraussetzungen von der Dispersion keine Rechenschaft zu geben vermögen, theils um dieselben von andern Gesichtspunkten aus neu zu begründen oder durch andere zu ersetzen. Der hauptsächlichste Einwurf, den man gegen Cauchy's Theorie erheben kann, bezieht sich darauf, daß in derselben eine genügende Erörterung desjenigen Punktes vermisst wird, auf den es vor allem ankommt, nämlich der Frage, ob die Constanten, vermöge deren die Wellenlänge in den Ausdruck für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eingeht, auch solcher Werthe fähig sind, daß dadurch eine wahrnehmbare Abhängigkeit zwischen jenen Größen be-

gründet wird; derselbe trifft in diesem Sinne auch alle später über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten.

Die genauere Untersuchung dieser Frage, welche sich in ähnlicher Form auch bei andern Problemen der Moleculartheorie wiederholt, hat gezeigt, daß die Voraussetzungen der §§. 1, 2, 3 des *Mémoire sur la dispersion*, auf gebührende Gränzen eingeschränkt, die Dispersion des Lichtes in isotropen Mitteln, mit Ausschluss bestimmter Gränzfälle, vollständig erklären, und zwar durch eine Formel, welche alle bisher aufgestellten an Einfachheit wesentlich übertrifft. Nennt man nämlich die Wellenlänge eines Strahls im dispersionsfreien Raume und seinen Brechungsindex für den Uebergang in ein anderes isotropes Mittel die Elemente dieses Strahls, so besteht die von mir gefundene Dispersionsformel in einer Relation zwischen den Elementen zweier Strahlen, von denen der eine willkürlich, der andere physikalisch definiert und für die Natur der brechenden Substanz charakteristisch ist; während die Annäherungsformeln von Cauchy, Baden-Powell, Broch und Redtenbacher ihrer Natur nach als Relationen zwischen den Elementen von drei, die letztere von vier willkürlichen Strahlen aufgefaßt werden müssen.

Das *Mémoire sur la dispersion*, an welches hier angeknüpft wird, handelt von den kleinen Schwingungen, welche ein sich selbst überlassenes System materieller Punkte um eine stabile Gleichgewichtslage herum ausführt. In der letztern sind die Punkte reticular geordnet; ihre Entfernungen von einander halten sich sowohl vor als während der Bewegung über einer endlichen, wenn auch sehr kleinen Gränze ρ_0 . Nennt man m, m' die als einander gleich vorausgesetzten Massen zweier Punkte, r ihre gegenseitige Entfernung, so wirkt zwischen ihnen die Anziehung $mm'f(r)$, welche nebst ihrer ersten Derivirten $mm'f'(r)$ die Eigenschaft hat, während r von ρ_0 bis zu einem andern endlichen, jedoch sehr kleinen Werthe ρ wächst, nie unendlich oder unstetig zu werden, und für gröfsere Werthe von r zu ver-

wechsellöbige Abhängigkeit zwischen jenen Größen be-

sch
kur

die
her
be
Re
auf
lan
La
wi
ge
Be
co
un
len
Fä
de
da

Ist
der
die

$l =$

(1)

hier
der
steu
in
 m
mar

(2)

schwinden. Diese Entfernung wird der Radius der Wirkungssphäre genannt.

Hierzu wird die einschränkende Bedingung gefügt, daß die von verschiedenen lokalen Störungen des Gleichgewichts herrührenden Erschütterungen sich überall, wo sie einander begegnen, ohne merkbare gegenseitige Störung superponiren. Reducirt man dem entsprechend die beschleunigenden Kräfte auf ihre linearen Theile, so findet sich, daß dies nur so lange geschehen kann, als die ursprüngliche gegenseitige Lage von Punkten, die mit meßbarer Stärke auf einander wirken, nur sehr wenig geändert ist. Bei Wellenbewegungen lassen sich zwei Gränzfälle nachweisen, in denen diese Bedingung nicht erfüllt ist; man gelangt zu denselben, bei constanter Wellenlänge durch Vergrößerung der Amplitude, und bei constanter Amplitude durch Verringerung der Wellenlänge. Die Gesetze, nach denen die Bewegung in diesen Fällen verläuft, können sich demnach aus der Untersuchung der superponirbaren kleinen Schwingungen nicht ergeben, da sie bei derselben von vornherein ausgeschlossen sind.

Dies vorausgeschickt, findet Cauchy folgendes Resultat. Ist das oben bezeichnete System isotrop, so besteht zwischen der Schwingungsdauer $t = \frac{2\pi}{s}$ ebener Wellen, in denen die Schwingungen transversal sind, und ihrer Wellenlänge $l = \frac{2\pi}{k}$ eine Relation von der Form:

$$(1) \quad s^2 = a_1 k^2 + a_2 k^4 + a_3 k^6 + \dots;$$

hier sind a_1, a_2, a_3, \dots constante Größen, welche von der Einwirkung abhängen, die irgend ein Punkt 0 des Systems während des Gleichgewichts von Seiten der übrigen, in seiner Wirkungssphäre befindlichen Punkte erfährt; ist m einer der letztern, und r seine Entfernung von 0, so hat man (§. 9):

$$a_{i+1} = \frac{(-1)^i}{\Pi(2i+3)} \left(A_i + \frac{1}{2i+5} B_i \right),$$

$$(2) \quad A_i = \Sigma m f(r) r^{2i+1}, \quad B_i = \Sigma m [r f'(r) - f(r)] r^{2i+1}.$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Wellen ist $\frac{l}{t} = \frac{v}{k}$, folglich, so lange nicht alle Constanten a_1, a_3, \dots verschwinden, für Wellen von verschiedener Länge verschieden.

Denkt man sich jetzt zwei isotrope Medien μ und m , welche sich längs einer Ebene E berühren, und von denen das erstere außerdem die Eigenschaft hat, Wellen von jeder Länge mit der nämlichen Geschwindigkeit fortzupflanzen, so besteht die Aufgabe der Dispersionstheorie darin, den Brechungsindex n für den Uebergang eines Wellensystems aus μ nach m als Funktion derjenigen Größen darzustellen, durch welche die Bewegung dieser Wellen in μ bestimmt wird.

Bezeichnet man die Werthe, welche die oben eingeführten Größen in μ annehmen, durch die entsprechenden griechischen Buchstaben, so hat man $\sigma^2 = \alpha_1 x^2$, $\sigma = \frac{2\pi}{\lambda}$, $x = \frac{2\pi}{\lambda}$. Da ferner die auf die Ebene E bezüglichen Bedingungen in linearen Gleichungen zwischen einer endlichen Anzahl von rechts und links dieser Ebene stattfindenden Verrückungen und Beschleunigungen bestehen, so erhält man die bekannten Relationen $\lambda = nl$, $\tau = t$. Hieraus ergibt sich $\sigma = s$, $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$, $x = \frac{2\pi}{\lambda}$, also findet zwischen n und λ die Gleichung:

$$(3) \quad \alpha_1 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \alpha_1 \left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^4 + \alpha_3 \left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^6 + \dots$$

statt, aus welcher n zu bestimmen ist.

Zu dem Ende nimmt Cauchy an, daß die Quotienten $\frac{a^2}{a^1}, \frac{a^3}{a^2}, \dots$ sehr kleine Größen von der Ordnung ϱ^2 sind, und kehrt nun die Reihe (1) um, woraus für k^2 ein Ausdruck von der Form $k^2 = b_1 s^2 + b_2 s^4 + b_3 s^6 + \dots$ folgt; dieselbe Operation, auf (3) angewandt, giebt $n^2 = b_1 \alpha_1 + \frac{(2\pi)^2 b_2 \alpha_1^2}{\lambda^2} + \frac{(2\pi)^4 b_3 \alpha_1^3}{\lambda^4} + \dots$; es folgt aus jener Voraussetzung, daß auch in dieser Reihe jeder Coefficient sich im Vergleich zum vorangehenden wie eine GröÙe von der

Ordnung ϱ^2 verhalten muß. Die numerische Verification zeigt, daß diese Voraussetzung, welche schon im Prinzip den Zweck der Untersuchung in Frage stellt, keineswegs mit der Erfahrung übereinstimmt, indem selbst in solchen Fällen, wo n sich nur sehr langsam mit λ ändert, die angenommene rapide Abnahme der Coëfficienten nicht eintritt. Auch ist dieselbe keine nothwendige Folge der frühern Voraussetzungen; vielmehr läßt sich leicht zeigen, daß durch geeignete Bestimmungen über die Funktion $f(r)$ den Constanten a_1 und a_2 jeder endliche Werth angewiesen werden kann, während alsdann bei den folgenden Coëfficienten jene Größenordnung allerdings stattfindet.

Sey p die Anzahl der verschiedenen Werthe von r , denen im Innern der zu 0 gehörigen Wirkungssphäre Punkte des Systems entsprechen, so ist p eine endliche, durch den Werth von ϱ völlig bestimmte Zahl. Jede der Summen A_i enthält dann die nämlichen p Werthe der Funktion $f(r)$, über welche man, mit Berücksichtigung der über diese Funktion bereits getroffenen Bestimmungen, frei verfügen kann. Betrachtet man diese Werthe von $f(r)$ als Unbekannte, so fragt es sich, ob man in (2) die Werthe A_0, A_1, \dots, A_{p-1} als willkürlich gegeben betrachten darf, oder ob die der Funktion $f(r)$ auferlegten Bedingung eine Beschränkung in der Auswahl dieser Werthe nach sich ziehe.

Die Werthe von $f(r)$ müssen 1) mit der Stabilität des Systems vereinbar seyn. Die erste Bedingung hat auf die augenblickliche Untersuchung keinen Einfluß, da sie nur das Zeichen, nicht den absoluten Werth eines Ausdrucks bestimmt, welcher von den in Frage kommenden Werthen von $f(r)$ und $f'(r)$ abhängt; die Isotropiebedingungen bleiben vorläufig ganz bei Seite, da sie erst durch die folgenden Betrachtungen auf ihren gebührenden Umfang eingeschränkt werden müssen.

Bezeichnet man jetzt die in A_i einzusetzenden Werthe von r durch r_i oder s_i , jenachdem ihnen ein positiver oder negativer Werth von $f(r)$ entspricht, und setzt: $\sum m f(r_i) r_i^{2i+1} = R_0$, $-\sum m f(s_i) s_i^{2i+1} = R_0$, so ist A_i als Summe einer end-

lichen Anzahl von Gliedern gleich $R_i - R'_i$; ferner lassen sich zwischen ϱ_0 und ϱ zwei Werthe r_{ii} und s_{ii} so auswählen, daß $R_i = r_{ii}^i R_0$, $R'_i = s_{ii}^i R'_0$ wird; daraus folgt:

$$A_0 = R_0 - R'_0, \quad A_1 = r_{11}^1 R_0 - s_{11}^1 R'_0, \quad \dots$$

$$A_i = r_{ii}^i R_0 - s_{ii}^i R'_0.$$

Wenn nun $f(r)$ bei der Summation sein Zeichen nicht wechselt, so ist eine der Größen R_0 , R'_0 gleich Null, also findet dann, wenigstens bei den Constanten A_i , die von Cauchy angenommene Größenordnung statt. Werden dagegen Zeichenwechsel zugelassen, so steht nichts im Wege, der Funktion $f(r)$ einen solchen Verlauf zu geben, daß r_{11}^1 von s_{11}^1 um irgend eine endliche Größe von der Ordnung ϱ^2 verschieden ist; dann erhält man:

$$R_0 = \frac{A_1 - s_{11}^1 A_0}{r_{11}^1 - s_{11}^1}, \quad R'_0 = \frac{A_1 - r_{11}^1 A_0}{r_{11}^1 - s_{11}^1},$$

$$A_i = \frac{r_{ii}^i - s_{ii}^i}{r_{11}^1 - s_{11}^1} A_1 - \frac{r_{ii}^i s_{11}^1 - s_{ii}^i r_{11}^1}{r_{11}^1 - s_{11}^1} A_0.$$

Ertheilt man jetzt den Größen A_1 und A_0 endliche Werthe von derselben Ordnung, so werden R_0 und R'_0 endlich und im Vergleich zu ihnen von der Ordnung $\frac{1}{\varrho^2}$, was mit keiner frühern Bestimmung im Widerspruche steht; dagegen wird der erste Theil von A_i , wenn $i \geq 2$ ist, von der Ordnung ϱ^{2i-2} , der andere von der Ordnung ϱ^{2i} , also tritt hier der oben erwähnte Umstand wirklich ein.

Durch Häufung der Bedingungen, denen $f(r)$ unterworfen ist, kann man bewirken, daß $r_{11}^1 = s_{11}^1$ wird. Ich lasse diesen Fall im Folgenden unberücksichtigt, da es nicht der Natur der Sache angemessen zu seyn scheint, die Schlussergebnisse, aus denen, wie es bei Untersuchung dieser Art stets der Fall ist, jede Spur von besonderem Charakter der Funktion $f(r)$ herausfällt, an specielle Voraussetzungen über den Verlauf derselben zu binden.

Da dieselbe Betrachtung auf B_i anwendbar ist, so folgt, daß in jeder der beiden A_0 , A_1 , A_2 , ... und B_0 , B_1 , B_2 , ... die zwei Glieder endlicher Werthe von derselben Ord-

nung fähig sind, dagegen das dritte und jedes folgende Glied im Vergleich zum vorangehenden eine Gröfse von der Ordnung ϱ^2 ist. Dasselbe gilt daher auch von der Reihe a_1, a_2, a_3, \dots

So lange nun in der Gleichung (3) $\frac{\lambda}{n} = l$ so klein ist, dafs alle Glieder der rechten Seite einen merklichen Einflufs auf ihren Werth äufsern, findet offenbar kein einfacher Zusammenhang zwischen n und λ statt; ich beschränke daher die Untersuchung auf den Fall, wo l zum Radius der Wirkungssphäre in einem solchen Verhältnisse steht, dafs die Glieder, deren Coëfficienten von der Ordnung $\varrho^2, \varrho^4, \varrho^6, \dots$ sind, keinen wesentlichen Beitrag zum vollen Werthe der rechten Seite mehr liefern. Es mufs dabei der Erfahrung überlassen werden, zu entscheiden, bis zu welchen Werthen von l alle nach dem zweiten folgenden Glieder vernachlässigt werden dürfen, während es ganz dahin gestellt bleibt, wie grofs oder klein man sich den Radius der Wirkungssphäre zu denken hat. Abgesehen von allen andern Bedingungen wird also die Formel

$$(4) \quad \alpha_1 = a_1 n^2 + (2\pi)^2 a_2 \frac{n^4}{\lambda^2}$$

für hinlänglich grofse Werthe von l den Voraussetzungen der Theorie genau entsprechen, dagegen bei abnehmendem l einmal aufhören, die Resultate derselben darzustellen.

Dies festgestellt, denke man sich durch 0 eine Gerade g von beliebiger Richtung gezogen, und setze, unter (rg) den Winkel zwischen g und r verstanden,

$$\mathfrak{A}_i = \sum m f(r) r^{2i+1} \cos^{2i+2}(rg) \\ \mathfrak{B}_i = \sum m [r f'(r) - f(r)] r^{2i+1} \cos^{2i+4}(rg);$$

dann bestehen nach Cauchy (man vergleiche §. 3. 43 bis 46 mit §. 9. 10 bis 11) die Bedingungen für die Isotropie darin, dafs für $i = 0, 1, 2, \dots$ bei jeder beliebigen Richtung von g

$$\mathfrak{A}_i = \frac{1}{2i+3} A_i, \quad \mathfrak{B}_i = \frac{1}{2i+5} B_i$$

seyn mufs.

Will man nun die Bedingung der Isotropie unbeschränkt aufrecht erhalten, so hat man zu untersuchen, ob dieser unendlichen Zahl von Bedingungsgleichungen bei einer endlichen Zahl von Werthen der Functionen $f(r)$ und $rf'(r)-f(r)$ durch eine passende Anordnung des Systems Genüge geschehen könne, d. h. ob es möglich ist, eine solche Einrichtung des reticularen Punktsystems anzugeben, daß diese Bedingungsgleichungen sich von selbst auf eine endliche Zahl reduciren. Dieser Untersuchung kann man sich aber ganz überheben, wenn man die Betrachtung so einschränkt, wie es vorhin geschehen ist. In der That läßt sich nachweisen, daß bei den vorausgesetzten Werthen von l die Gleichung (4), oder was auf dasselbe hinauskommt, die Gleichung $s^2 = a_1 k^2 + a_2 k^4$ stattfindet, sobald nur die Gleichungen (5) für $i=0$ und $i=1$ erfüllt sind, während es ganz gleichgültig ist, ob dies auch mit den folgenden der Fall ist.

Die GröÙe s^2 ist im Allgemeinen durch eine kubische Gleichung bestimmt, deren Coëfficienten von den beiden Functionen

$$T = \frac{1}{\Pi(2)} \mathfrak{A}_0 k^2 - \frac{1}{\Pi(4)} \mathfrak{A}_1 k^4 + \frac{1}{\Pi(6)} \mathfrak{A}_2 k^6 - \dots$$

$$V - \mathfrak{B}_2 = \frac{1}{\Pi(4)} \mathfrak{B}_0 k^4 - \frac{1}{\Pi(6)} \mathfrak{B}_1 k^6 + \frac{1}{\Pi(8)} \mathfrak{B}_2 k^8 - \dots$$

abhängen, und zwar ist für den Fall, daß alle Isotropiebedingungen erfüllt sind, $s^2 = T + \frac{dV}{k dk}$. Da \mathfrak{A}_i sich in die Form $r_{ii}^{2i} \cos^{2i+2} \varphi_i R_0 - s_{ii}^{2i} \cos^{2i+2} \psi_i R'_0$ bringen läßt, und ähnliches von \mathfrak{B}_i gilt, so sind \mathfrak{A}_i und \mathfrak{B}_i von derselben Ordnung, wie A_i und B_i . Reducirt man daher vorstehende Reihen auf ihre beiden ersten Glieder, so wird unter der Voraussetzung, daß die Gleichungen (5) für $i=0$ und $i=1$ erfüllt sind,

$$T = \frac{1}{\Pi(3)} A_0 k^2 - \frac{1}{\Pi(5)} A_1 k^4$$

$$V = \mathfrak{B}_0 + \frac{1}{\Pi(5)} B_0 k^4 - \frac{1}{\Pi(7)} B_1 k^6;$$

daraus ergibt sich für s^2 die nämliche kubische Gleichung, als ob in dem Falle der unbeschränkten Isotropie die Ausdrücke für T und V ebenfalls auf ihre ersten Glieder reducirt worden wären; man erhält also, wie vorhin,

$$s^2 = a_1 k^2 + a_2 k^4.$$

Drückt man in den Gleichungen $\mathfrak{A}_0 = \frac{1}{3}A_0$, $\mathfrak{A}_1 = \frac{1}{3}A_1$, $\mathfrak{B}_0 = \frac{1}{3}B_0$, $\mathfrak{B}_1 = \frac{1}{3}B_1$, auf welche sich in Folge der über l gemachten Voraussetzung die Isotropiebedingungen reduciren, $\cos (rg)$ durch die Cosinus der Winkel aus, welche r und g mit drei rechtwinkligen Axen bilden, so liefern dieselben wegen der willkürlichen Richtung von g beziehungsweise 6, 15, 15, 28 Relationen, von denen jedesmal eine aus den übrigen folgt; die Zahl der von einander unabhängigen Bedingungen ist demnach 60. Nichts hindert, die Anzahl p der verschiedenen Werthe von r so groß vorzusetzen, daß diese linearen Gleichungen neben den beiden, durch welche die Werthe von $f(r)$ und $f'(r)$ mit den Größen a_1 und a_2 verknüpft sind, befriedigt werden können.

Die einzige Beschränkung, der man bei der Auswahl der Werthe von a_1 und a_2 unterworfen ist, rührt von den Stabilitätsbedingungen her, und besteht darin, daß s^2 positiv und von Null verschieden seyn muß. Diese Bedingung ist bei der gegenwärtigen Untersuchung erfüllt, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ebener Wellen in μ , nämlich $1/a_1$, und umsomehr $s = \sigma$ als sehr beträchtlich vorausgesetzt wird, und die Größen a_1 und a_2 demgemäß bestimmt werden.

Wendet man die Gleichung (4) auf die Dispersion des Lichtes an, so kann man auf Grund der Erfahrung, daß den kleinern Wellenlängen die größern Brechungsindices entsprechen, das Vorzeichen der Constanten $\frac{a_1}{\alpha_1}$ und $\frac{a_2}{\alpha_1}$ bestimmen; in der That folgt aus der ersten der Gleichungen

$$\frac{1}{n^2} = \frac{a_1}{\alpha_1} + (2\pi)^2 \frac{a_2}{\alpha_1} \cdot \frac{n^2}{\lambda^2}, \quad 1 = \frac{a_1}{\alpha_1} n^2 + (2\pi)^2 \frac{a_2}{\alpha_1} \cdot \frac{n^4}{\lambda^2},$$

daß $\frac{a_2}{\alpha_1}$ negativ, aus der andern, daß $\frac{a_1}{\alpha_1}$ positiv seyn muß.

Die erstere zeigt außerdem, daß neben der mit wachsendem λ abnehmenden Wurzel noch eine zweite vorhanden ist, welche mit λ zugleich, und zwar so wächst, daß ihr Verhältniß zu λ sich einer von Null verschiedenen festen Gränze nähert. In Folge dieser Zeichenbestimmung kann man zwei positive Größen n_0 und λ_0 so wählen, daß $\frac{a_1}{a} = \frac{2}{n_0^2}$, $(2\pi)^2 \frac{a_2}{a_1} = -\frac{\lambda_0^2}{n_0^4}$ wird; dagegen nimmt die Gleichung (4) folgende Form an:

$$(6) \quad \left(\frac{n_0}{n}\right)^4 - 2\left(\frac{n_0}{n}\right)^3 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3 = 0.$$

Von den Wurzeln dieser Gleichung müssen drei verworfen werden, nämlich zwei wegen ihres Vorzeichens, die dritte aus dem doppelten Grunde, weil sie gegen die Voraussetzung mit λ zugleich wächst, und weil sie für den gebrochenen Strahl eine so kleine Wellenlänge liefern würde, daß die in (3) vorgenommene Vernachlässigung mindestens nicht als zulässig nachgewiesen werden kann.

Die einzige Wurzel, welche allen Voraussetzungen nachweisbar genügt, ist die folgende:

$$(7) \quad n = \frac{n_0 \sqrt{2}}{\sqrt{\left(1 + \frac{\lambda_0}{\lambda}\right)} + \sqrt{\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right)}},$$

wo alle Radikale positiv zu nehmen sind; dieselbe ist für $\lambda > \lambda_0$ reell, für $\lambda < \lambda_0$ complex¹⁾.

Aus dem Früheren folgt, daß diese Formel ihre Gültigkeit verliert, sobald λ unter eine, von der Erfahrung festzustellende Gränze sinkt. Läßt man diese Einschränkung für einen Augenblick unberücksichtigt, so kann man zunächst die Größen n_0 und λ_0 von ihrer bisherigen Definition durch die Constanten der Moleculartheorie unabhängig machen, und durch rein physikalische Bedingungen bestimmen. Da nämlich, wie aus der Theorie der Lichtbrechung

1) Setzt man $\lambda_0 = \lambda \sin \varphi$, $0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$, so nimmt die Gleichung (7) die

Form $n \cos \frac{\varphi}{2} = \text{const.}$ an, welche jedoch für die numerische Rechnung weniger geeignet ist, als die obige.

und Reflexion bekannt ist, Strahlen mit complexem Brechungsindex total reflectirt werden, so folgt, daß von μ nach m nur solche Strahlen übergehen können, deren Wellenlänge über der, von der Natur beider Medien abhängigen Gränze λ_0 liegt, während alle Strahlen von kleinerer Wellenlänge bei jedem Einfallswinkel total reflectirt werden. Es sind daher n_0 und λ_0 die Elemente des äußersten von μ nach m brechbaren Strahls.

Die Wellenlänge dieses charakteristischen Strahls ist im Allgemeinen sehr klein im Vergleich zur Wellenlänge der gewöhnlich sichtbaren Strahlen; nur bei der von Dale und Gladstone untersuchten Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff gehört sie einem der bis jetzt beobachteten Theile des Spectrums an, indem bei dieser Substanz $\lambda_0 = 0,112$ ist, während nach Esselbach die Wellenlänge von R in dem hier angewandten Maafse 0,114 ist.

Da der Nenner von n sich um so weniger von 2 unterscheidet, je größer λ im Vergleich zu λ_0 ist, so müssen alle Strahlen, deren Wellenlänge hinlänglich größer als λ_0 ist, nahezu in derselben Richtung gebrochen werden. Das nach obiger Formel gebildete Spectrum ist daher von zwei Richtungen begränzt, die den Brechungsindices n und $\frac{n_0}{\sqrt{2}}$ entsprechen; die erstere wird durch den charakteristischen Strahl gebildet, in der andern concentriren sich alle Strahlen von beträchtlicher Wellenlänge.

Die Constante n_0 bestimmt demgemäß bei gegebenem Einfallswinkel die beiden Gränzrichtungen des Spectrums, während λ_0 die Gränze der im Spectrum vorhandenen Strahlen angiebt, und zugleich ihre Vertheilung in demselben bestimmt. Man muß daher die erstere als das Maaf des Brechungsvermögens, die andere als das Maaf des Dispersionsvermögens betrachten.

Um Mißverständnissen zu begegnen, wiederhole ich, daß diese Gesetze nur unter bestimmten Einschränkungen gelten, indem sie bei abnehmendem λ einmal außer Kraft treten werden, und überdies der Fall nicht ausgeschlossen ist, daß

sie in der Wirklichkeit durch Erscheinungen modificirt werden, von denen die gegenwärtige Untersuchung wegen der Bedingung der Superposition keine Rechenschaft zu geben vermag.

Dafs sich obige Formel wirklich auf die Brechung der Lichtwellen anwenden läfst, ergibt sich aus folgender Tafel, in welcher verschiedene Grade des Dispersionsvermögens, bis zum stärksten aufwärts, vertreten sind; N ist der beobachtete, n der nach (7) berechnete Index; bei den Strahlen, deren Elemente zur Berechnung von n_0 und λ_0 benutzt worden sind, ist n nicht angegeben. Für die Wellenlängen der Strahlen B, C, D, E, F, G und H wurden in $\frac{1}{10000}$ par. Zoll ausgedrückt, die Zahlen

0,2541 0,2424 0,2175 0,1944 0,1791 0,1586 0,1457
angenommen; dieselben bilden das arithmetische Mittel aus den beiden, nur wenig von einander abweichenden Angaben Fraunhofer's, und müssen bei der Ungewissheit, welche von beiden die genauere ist, als die wahrscheinlichsten betrachtet werden. Da diese Zahlen nur bis auf vier Stellen bekannt, und in der letzten jedenfalls unsicher sind, so mußten auch alle Indices auf eine entsprechende Zahl von Stellen reducirt werden.

Die Beobachtungen von Baden-Powell und der HH. Dale und Gladstone finden sich in den *Proceed. of the Roy. Soc.*, Novemberheft 1859; die übrigen Angaben sind dem Handbuche von Beer entnommen.

Aether (Dale und Gladstone).

$$n_0 : \gamma_2 = 1,3482 \quad n_0 = 1,9068 \quad \lambda_0 = 0,04827.$$

	B	C	D	E	F	G	H
N	1,3545	1,3554	1,3566	1,3590	1,3606	1,3646	1,3683
n		1,3551	1,3568	1,3590	1,3610		1,3678
$N - n$		+ 3	- 2	0	- 4		+ 5

Spiköl (Baden-Powell).

$$n_0 : \gamma_2 = 1,4607 \quad n_0 = 2,0658 \quad \lambda_0 = 0,06546.$$

N	1,4732	1,4746	1,4783	1,4829	1,4868	1,4944	1,5009
n		1,4745	1,4779	1,4825	1,4866		1,5013
$N - n$		+ 1	+ 4	+ 4	+ 2		- 4

Gelbes Flintglas von Guinand (Dutiron).

$$n_0 : V_2 = 1,7469 \quad n_0 = 2,4733 \quad \lambda_0 = 0,07673.$$

N	1,7697	1,7718	1,7777	1,7852	1,7924	1,8062	1,8186
n		1,7718	1,7778	1,7855	1,7927		1,8184
N-n		0	1	3	3		+ 2

Phenylhydrat (Dale und Gladstone).

$$n_0 : V_2 = 1,5220 \quad n_0 = 2,1525 \quad \lambda_0 = 0,07966.$$

N	1,5416	1,5433	1,5488	1,5564	1,5639	1,5763	1,5886
n		1,5436	1,5492	1,5566	1,5634		1,5880
N-n		- 3	- 4	- 2	+ 5		+ 6

Schwefelkohlenstoff (Dale und Gladstone).

$$n_0 : V_2 = 1,5854 \quad n_0 = 2,2422 \quad \lambda_0 = 0,09897.$$

N	1,6177	1,6209	1,6303	1,6434	1,6554	1,6799	1,7035
n		1,6212	1,6307	1,6437	1,6559		1,7028
N-n		- 3	- 4	- 3	- 5		+ 7

Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff
(Dale und Gladstone).

$$n_0 : V_2 = 1,8812 \quad n_0 = 2,6604 \quad \lambda_0 = 0,1121.$$

N	1,9314	*	1,9527	1,9744	1,9941	2,0361	2,0746
n		1,9369	1,9523	1,9737	1,9942		2,0783
N-n			+ 4	+ 7	- 1		- 37

* ist nicht beobachtet.

Um mit Sicherheit beurtheilen zu können, ob die Werthe der Differenzen $N - n$ zum Schlusse auf eine Ungenauigkeit der Formel berechtigen, muß man die Gränzen bestimmen, innerhalb deren sich die Unterschiede zwischen den *berechneten* und den *wahren* Indices halten müssen, wenn die Formel als absolut genau vorausgesetzt wird, und die Beobachtungsfehler bestimmt angenommene Gränzen erreichen, aber nicht überschreiten können; daraus ergeben sich unmittelbar die Gränzen der, mit der Gültigkeit der Formel verträglichen Abweichungen der *berechneten* von den *beobachteten* Indices. Ich habe die etwas umständliche Rechnung für Schwefelkohlenstoff ausgeführt, unter der Voraussetzung, daß die Fehler, mit denen die beobachteten Indices und Wellenlängen behaftet sind, höchstens eine, bezüglich zwei

Einheiten der letzten Stelle betragen. Dieser Substanz wurde deshalb der Vorzug gegeben, weil sie bei ihrer starken Dispersion und der Vollständigkeit der Beobachtungsreihe sich zu einem wirklichen Prüfungsmittel der Dispersionsformel eignet, und außerdem die bei ihr vorkommenden Differenzen $N - n$ nicht unbeträchtlich sind. Es hat sich ergeben, daß, wenn die Formel volle Genauigkeit besitzt, die Unterschiede zwischen den berechneten und den wahren Indices in Folge der bei den Beobachtungen als möglich vorausgesetzten Fehler, abgesehen vom Zeichen und in Einheiten der letzten Stelle für die Strahlen *C, D, E, F, H* die Gränzen

2 3 4 5 9

erreichen können; hätte man weitere Gränzen für die Beobachtungsfehler angenommen, so würden diese Zahlen größer ausgefallen seyn. Addirt man hierzu die möglichen Abweichungen der beobachteten von den wahren Indices, so erhält man für die zulässigen Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Indices die Gränzen

3 4 5 6 10.

Die absoluten Werthe der wirklichen Differenzen sind der Tafel zufolge gleich

3 4 3 5 7,

und werden demnach vollständig durch die Beobachtungsfehler erklärt, selbst wenn man den Beobachtungen eine Genauigkeit zuschreibt, welche sie zuverlässig nicht besitzen.

Es schien überflüssig, diese Untersuchung für die übrigen Substanzen der Tafel zu wiederholen, da bei denselben die Differenzen durchweg kleiner, als beim Schwefelkohlenstoff sind; die starke Abweichung beim Index *H* der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff läßt sich vielleicht durch die Schwierigkeit erklären, bei der durch die starke Dispersion verursachten ungemeinen Lichtschwäche noch sichere Beobachtungen anzustellen.

Ueber die Dispersionsverhältnisse nicht isotroper Medien ist bis jetzt nichts Genügendes festgestellt; es lag jedoch nahe,

durch numerische Rechnung zu untersuchen, ob in solchen Fällen der Lichtbrechung, wo sich die Richtung der Strahlen nach dem gewöhnlichen Gesetze ändert, auch für die Dispersion das gewöhnliche Gesetz gelte. Die folgende Tafel zeigt, daß dies, soweit die Genauigkeit der Beobachtungen reicht, wirklich der Fall ist; außerdem ergibt sich aus den schönen Beobachtungen Esselbach's (Poggendorff's Annalen 98.) das wichtige Resultat, daß die Formel (7), wenigstens bei einer Substanz, auf alle zwischen B und dem Esselbach'schen Streifen R enthaltenen Wellenlängen anwendbar ist.

Bei den circularpolarisirenden Substanzen zeigt sich eine Unregelmäßigkeit, die sich allerdings auch beim Aether findet; dieselbe besteht in dem öftern Zeichenwechsel der Differenzen $N - n$. Wären bloß die zur Berechnung von n_0 und λ_0 benutzten Beobachtungen ungenau, alle übrigen dagegen in Uebereinstimmung mit dem durch (7) ausgedrückten Gesetze, so würde in der Differenzreihe höchstens ein einziger Zeichenwechsel vorkommen können.

Bei Lavendelöl H ist die Beobachtung als unsicher bezeichnet; die starke Abweichung bei D rührt, wie es scheint, davon her, daß an Stelle von D noch einmal C beobachtet worden ist.

Circularpolarisirende Mittel.

Lavendelöl (Baden-Powell).

$$n_0 : \sqrt{2} = 1,4525 \quad n_0 = 2,0541 \quad \lambda_0 = 0,06335.$$

N	1,4641	1,4658	1,4660	1,4728	1,4760	1,4837	1,4930?
n		1,4653	1,4685	1,4727	1,4766		1,4900
$N - n$		+	5	-	25	+	1
							30

Terpentinöl (Fraunhofer).

$$n_0 : \sqrt{2} = 1,4599 \quad n_0 = 2,0647 \quad \lambda_0 = 0,06035.$$

N	1,4705	1,4715	1,4744	1,4784	1,4817	1,4882	1,4939
n		1,4716	1,4745	1,4783	1,4818		1,4938
$N - n$		-	1	-	1	+	1
							1

Einaxige Krystalle.

Ordentlicher Strahl im Bergkrystall, elliptischpol. (Esselbach).

$$n_o : \gamma_2 = 1,5348 \quad n_o = 2,1706 \quad \lambda_o = 0,04935 = 133,6 \text{ Milliontel-Millim.}$$

λ	B	C	D	E	F	G	H
	687,4	656,4	588,6	526,0	484,5	428,7	392,9
N	1,5414	1,5424	1,5446	1,5476	1,5500	1,5546	1,5586
n	1,5422	1,5430	1,5450		1,5500	1,5543	1,5583
N-n	- 8	- 6	- 4		0	+ 3	+ 3

λ	L	M	N	O	P	Q	R
	379,1	365,4	349,8	336,0	329,0	323,2	309,1
N	1,5605	1,5621	1,5646	1,5674	1,5690	1,5702	1,5737
n	1,5601		1,5648	1,5675	1,5690	1,5704	1,5740
N-n	+ .4		- 2	- 1	0	- 2	- 3

 λ ist in Milliontel-Millimetern angegeben.

Hauptindices des Doppelspaths (Rudberg).

$$\omega. \quad n_o : \gamma_2 = 1,6394 \quad n_o = 2,3185 \quad \lambda_o = 0,06458.$$

N	1,6531	1,6545	1,6585	1,6636	1,6680	1,6762	1,6833
n		1,6545	1,6583	1,6632	1,6677		1,6836
N-n		0	+ 2	+ 4	+ 3		- 3

$$\varepsilon. \quad n_o : \gamma_o = 1,4774 \quad n_o = 2,0893 \quad \lambda_o = 0,04733.$$

N	1,4839	1,4845	1,4864	1,4887	1,4907	1,4945	1,4978
n		1,4845	1,4863	1,4886	1,4906		1,4978
N-n		0	+ 1	+ 1	+ 1		0

Hauptindices zweiaxiger Krystalle (Rudberg).

Arragonit (negativ).

$$\alpha. \quad n_o : \gamma_2 = 1,6672 \quad n_o = 2,3578 \quad \lambda_o = 0,06344.$$

N	1,6806	1,6820	1,6859	1,6908	1,6952	1,7032	1,7101
n		1,6820	1,6857	1,6906	1,6950		1,7105
N-n		0	+ 2	+ 3	+ 2		- 4

$$\beta. \quad n_o : \gamma_2 = 1,6632 \quad n_o = 2,3521 \quad \lambda_o = 0,06284.$$

N	1,6763	1,6778	1,6816	1,6863	1,6905	1,6984	1,7051
n		1,6776	1,6814	1,6860	1,6903		1,7055
N-n		+ 2	+ 2	+ 3	+ 2		- 4

$\gamma. n_0 : \sqrt{2} = 1,5207 \quad n_0 = 2,1506 \quad \lambda_0 = 0,04815.$

N	1,5275	1,5282	1,5301	1,5326	1,5348	1,5388	1,5423
n		1,5282	1,5301	1,5325	1,5317		1,5424
$N-n$		0	0	+	1	+	1

Topas (positiv).

$\alpha. n_0 : \sqrt{2} = 1,6098 \quad n_0 = 2,2766 \quad \lambda_0 = 0,05058.$

N	1,6179	1,6188	1,6211	1,6241	1,6265	1,6312	1,6351
n		1,6187	1,6209	1,6238	1,6264		1,6354
$N-n$		+	1	+	2	+	3

$\beta. n_0 : \sqrt{2} = 1,6025 \quad n_0 = 2,2662 \quad \lambda_0 = 0,05040.$

N	1,6105	1,6114	1,6137	1,6167	1,6191	1,6237	1,6275
n		1,6113	1,6135	1,6163	1,6189		1,6278
$N-n$		+	1	+	2	+	3

$\gamma. n_0 : \sqrt{2} = 1,6004 \quad n_0 = 2,2633 \quad \lambda_0 = 0,05039.$

N	1,6094	1,6094	1,6116	1,6145	2,6170	1,6215	1,6254
n		1,6092	2,6114	1,6143	1,6168		1,6257
$N-n$		+	2	+	2	+	3

Nachtrag.

Aus meinen Untersuchungen über die Dispersion des Lichtes, von denen ein Auszug in der Sitzung vom 14. d. M. vorgelegt worden ist, hat sich ergeben, daß das Spectrum eines aus Strahlen von allen Wellenlängen gemischten Lichtes zwischen zwei Richtungen eingeschlossen ist, über welche hinaus keine Strahlen gebrochen werden; die eine von diesen Begrenzungen rührt davon her, daß alle Strahlen, deren Wellenlänge kleiner als eine bestimmte Strecke λ_0 ist, an der Oberfläche der brechenden Substanz total reflectirt werden, und deshalb im Spectrum fehlen müssen; in der andern Gränzrichtung concentriren sich alle Strahlen von beträchtlicher Wellenlänge. Die zu diesen Richtungen gehörigen Brechungsindices sind in meiner Abhandlung durch n_0 und $\frac{n_2}{\sqrt{2}}$ bezeichnet, und in den beigefügten Tafeln für

jede Substanz angegeben. Es wurden dabei absichtlich alle Folgerungen unterlassen, welche sich aus den Werthen dieser Indices auf die Ausdehnung der dunkeln Gebiete des Spectrums ziehen lassen, und zwar bei den brechbarsten Strahlen aus dem wiederholt angegebenen Grunde, weil in diesen Theilen des Spectrums die von mir gegebene Dispersionsformel, unbeschadet der Richtigkeit der allgemeinen Theorie, ihre Gültigkeit verlieren kann, bei den Strahlen von der geringsten Brechbarkeit dagegen, weil keine Beobachtungen vorhanden sind, die eine Vergleichung mit der Theorie gestatten.

Der einzige Versuch, den Brechungsindex der äußersten nachweisbaren dunkeln Wärmestrahlen zu bestimmen, ist meines Wissens von Müller (Poggendorff's Annalen 105. S. 352) gemacht worden. Müller liefs ein, durch ein Crownglasprisma entworfenes Sonnenspectrum auf einen Schirm fallen, in einer Entfernung, bei welcher seine Breite 18^{mm} betrug. In diesem Spectrum bedeckte jede Strahlengattung eine, nach Eisenlohr's Vermuthung (Poggendorff's Annalen 109. S. 240) 8^{mm}, jedenfalls aber nicht weniger als 2^{mm} breite Fläche. Mittelst der Thermosäule wurde nachgewiesen, dafs die weniger brechbaren dunkeln Wärmestrahlen sich jenseits *B* über eine Fläche von ungefähr gleicher Breite, wie das leuchtende Spectrum erstreckten.

Aus dieser Beobachtung, welche zuerst von Franz (Poggendorff's Annalen 101.) gemacht worden ist, schliesst Müller 1), dafs in diesem Spectrum der Streifen *B* in der Mitte zwischen *H* und den äußersten dunkeln Wärmestrahlen *W* liege, und dafs aus diesem Grunde 2) der Index von *B* das arithmetische Mittel aus den Indices von *H* und *W* sey. Da nach Fraunhofer für Crownglas $n_h = 1,526$, $n_w = 1,546$ ist, so findet Müller hieraus $n_b = 1,506$, während die Annäherungsformel Cauchy's $n_w = 1,5156$ liefert. Aus der meinigen ergibt sich $n_w = 1,5163$.

Hierbei ist nun zu bemerken, dafs die von Müller angewandte Formel nur dann mit einiger Annäherung gültig

seyn würde, wenn die Indices von H , B und W nur um zu vernachlässigende Größen von einander verschieden wären; außerdem hat der Schluss, B liege in der Mitte zwischen H und W , keinen rechten Sinn, indem von den Entfernungen der Strecken, über welche die genannten Strahlengattungen sich im Spectrum verbreiten, doch nur auf Grund bestimmt anzugebender Conventionen gesprochen werden kann.

Dem gegenüber sucht Eisenlohr am angeführten Orte zu zeigen, daß die Versuche Müller's mit Rücksicht auf die Divergenz der Sonnenstrahlen eine genügende Erklärung finden, wenn man den kleinsten Brechungsindex für Crownnglas zu 1,516 statt zu 1,506 annimmt. Eine bessere Bestätigung meiner Formel würde sich nicht denken lassen, wenn nicht Hr. Eisenlohr zur Begründung seiner Schlüsse genöthigt gewesen wäre, bei der gänzlichen Abwesenheit aller erforderlichen Angaben über die Anordnung der Müller'schen Versuche zu Hypothesen über dieselbe seine Zuflucht zu nehmen.

Auf eine Vergleichung der Dispersionstheorie mit experimentellen Untersuchungen über die dunkeln Theile des Spectrums wird man wohl vorläufig verzichten müssen, da eine, auch nur angenäherte Bestimmung der Elemente derjenigen Strahlen, welche in diese Gebiete hinein gebrochen werden, mit zu bedeutenden Schwierigkeiten verbunden zu seyn scheint.

III. Beitrag zur Lehre von der Erhaltung der lebendigen Kraft; von E. Segnitz.

Die Behauptung, daß die Summe der sogenannten lebendigen Kräfte in dem Universum eine constante GröÙe sey, ist in dieser Allgemeinheit, wie es scheint, zuerst von Leibnitz¹⁾ ausgesprochen worden. Lagrange bezeichnet zwar²⁾ Huyghens als denjenigen, welcher von dem die Erhaltung der lebendigen Kräfte betreffenden Satze den ersten Gebrauch gemacht habe; Letzterer aber hatte das fragliche Theorem offenbar in einem viel beschränkteren Sinne aufgefaßt, als es von dem deutschen Philosophen geschehen ist. Johann Bernoulli, welcher ebenfalls mitunter als Entdecker des obigen Gesetzes bezeichnet wird, machte selbst keinen Anspruch darauf. In einem seiner Briefe an Leibnitz³⁾ sagt er ausdrücklich: »*Assumo novum tuum principium de conservatione ejusdem quantitatis virium ex quo deinde principium Huyenianum tanquam contextarium deducitur.*« Nachdem der Gegenstand durch Dr. Mayer in Heilbronn vor nicht ganz zwanzig Jahren von Neuem angeregt worden ist, hat derselbe die Aufmerksamkeit der bedeutendsten Physiker und Mathematiker auf sich gezogen, zu manchen überraschenden Entdeckungen geführt, und der Naturforschung ein neues vielversprechendes Feld eröffnet.

Auf dem ersten Anblick scheint es, als werde »die Erhaltung der Kraft« gegenwärtig allgemein als ein Naturgesetz anerkannt; bei näherem Eingehen auf die Sache zeigt sich jedoch, daß die Uebereinstimmung hierin nur eine scheinbare, keinesfalls vollständige ist, und das angebliche Naturgesetz noch in sehr verschiedener Weise gedeutet wird.

1) G. G. Leibnitii et Joh. Bernoullii *Commercium philos. et mathematicum*. Lausannae et Genevae 1745, Epist. XXVI, T. I p. 157, sowie a. m. a. Stellen.

2) *Mécanique analytique*, 3. édit. T. I p. 225.

3) L. c. p. 153.

Durch den jedenfalls unpassenden Namen, welchen frühere Mathematiker dem Product aus Masse und Quadrat der Geschwindigkeit beizulegen für gut fanden, hat man sich hin und wieder zu der, durch keinerlei Thatsachen gerechtfertigten Ansicht verleiten lassen, es bestehe zwischen den sogenannten lebendigen Kräften und den Kräften im eigentlichen Sinne des Wortes ein derartiger Zusammenhang, daß jeder Veränderung der ersteren eine solche der letzteren entspreche, wodurch die Constanz der Kräftesumme in der Welt erhalten werde, und umgekehrt. So hat Faraday geradezu ausgesprochen, daß nach seiner Ueberzeugung die durch Ab- und Zunahme der Entfernung bedingten Modificationen der Schwerkraft von Erscheinungen begleitet seyn müssen, welche, wenn sie uns jetzt auch noch unbekannt sind, doch später entdeckt, dazu dienen werden, jene Doctrin zu bestätigen ¹⁾.

Ich sehe diese Meinung als hinreichend widerlegt an, und will mich daher nicht länger dabei aufhalten, vielmehr in dem Folgenden lediglich die Frage in's Auge fassen, inwieweit sich die Constanz der Summe lebendiger Kräfte in der Natur aus den Prinzipien der rationellen Mechanik herleiten oder doch mit denselben vereinigen läßt, indem ich voraussetze, daß man der reinen Bewegungslehre bei dieser offenbar zu ihrem Gebiete gehörigen Frage auch ein Wort mitzusprechen gestattet, und ihr nicht etwa vom Standpunkt der Metaphysik Stillschweigen aufzulegen gemeint ist.

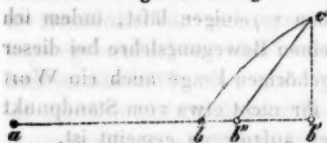
Die Erhaltung der lebendigen Kraft kann — von der kurz vorher erwähnten Auffassung abgesehen — in einem doppelten Sinne gedeutet werden, nämlich einmal dahin, daß man die Constanz der betreffenden Summe für jeden Augenblick behauptet, also jede auch nur vorübergehende Aenderung ausschließt; und zweitens dahin, daß man diese Summe nur periodisch dieselbe GröÙe erreichen läßt, oder auch — von ihrer thatsächlichen GröÙe ganz absehend —

1) Man sehe in Betreff dieser Aeußerungen des berühmten Physikers: *Phil. Mag. F. XIII* p. 166, sowie die Entgegnung von Macquorn Rankine in derselben Zeitschrift *F. XVII* p. 250 und 347.

sich auf die Behauptung beschränkt, daß, wenn sich in der Welt einmal genau die gleiche Aenderung aller Körper und Körpertheile wiederholt haben sollte, in diesem Falle auch genau wieder dieselbe Summe von lebendigen Kräften vorhanden seyn würde.

Das Hirn scheint von der erstern Ansicht ausgegangen zu seyn, als er seine bekannten Versuche über das mechanische Aequivalent der Wärme anstellte; er hat sich aber dabei überzeugt, daß ein gegebenes Maass mechanischer Arbeit nicht dieselbe Wärmemenge zu erzeugen, wie sonst, im Stande ist, wenn die mechanische Arbeit gleichzeitig bleibende Formänderungen fester Körper bewirkt. Dieß zeigte sich bei dem Bohren verschiedener Metallstücke, als auch bei den Reibungsversuchen, sobald aus Mangel an Schmiere eine sichtliche Abnutzung der Oberflächen eintrat¹⁾.

Es läßt sich leicht darthun, daß es zur Hervorbringung einer solchen Wirkung nicht der wirklichen Trennung eines festen Körpers bedarf, sondern daß die Ueberschreitung der Elasticitätsgränzen bei unvollkommen elastischen Körpern schon genügt, um eine Verminderung der lebendigen Kraft zu Wege zu bringen.



Es seyen a , b (in der nebenstehenden Figur) zwei Moleküle eines solchen Körpers im Zustande des Gleichgewichts. Wird nun durch eine äußere, in der Richtung ab wirkende Kraft eine Ausdehnung desselben hervorgebracht, so wird das Molekül b in Bezug auf a den relativen Weg bb' zurücklegen und in jedem Punkte desselben ein gewisser, aus den inneren Kräften hervorgehender Widerstand zu überwinden seyn. Diese Widerstände denken wir uns als Ordinaten auf die Abscissenlinie bb' aufgetragen und erhalten so eine Curve bc , welche bei einem vollkommen elastischen Körper in

1) *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur, présentées à la Société de physique de Berlin par G. A. Hirn, ingénieur civil. Colmar et Paris 1828.*

eine Grade übergehen würde, den thatsächlichen Eigenschaften der physischen Körper entsprechend aber ihre concave Seiten der Abscissenlinie zukehrt. Nachdem die äussere Kraft aufgehört hat zu wirken, nimmt das Molecül b' eine rückgängige Bewegung an, gelangt aber nicht ganz zu seinem ursprünglichen Ort b , sondern kommt in der neuen Gleichgewichtslage b'' zur Ruhe. Die auf das betrachtete Molecül wirkenden Kräfte werden dabei von den vorhin erwähnten Widerständen verschieden, und zwar kleiner als diese ausfallen. Ist die von Gerstner aufgestellte Behauptung richtig, dass sich ein unvollkommen elastischer Körper innerhalb der Gränzen der Ausdehnung, welche er früher einmal erfahren hat, nahezu wie ein vollkommen elastischer verhält — unter dieser Voraussetzung, sage ich, wird die der rückgängigen Bewegung entsprechende Curve cb'' nicht merklich von einer geraden Linie verschieden seyn. Die bei dem beschriebenen Vorgang stattfindende Vermehrung der lebendigen Kraft wird durch das Dreieck $b'cb''$, die Verminderung derselben durch die Fläche bcb' ausgedrückt, und wir erhalten somit schliesslich eine der Fläche bcb'' proportionale Verminderung der lebendigen Kraft.

Das Dogma von der absoluten Unveränderlichkeit der lebendigen Kraft im Universum findet weder in den Prinzipien der Bewegungslehre, noch in der Erfahrung eine Stütze, und ist daher nicht wohl haltbar.

Leider wird der hierher gehörige, in aller Strenge zu beweisende Lehrsatz der rationellen Mechanik auch in den Lehrbüchern der letztern nicht immer präcis genug ausgesprochen, um jedes Missverständniß zu beseitigen. So sagt Duhamel ¹⁾: «Lorsque l'expression $\sum (Xdx + Ydy + Zdz)$ est la différentielle exacte d'une fonction φ de $x, y, z, x', y', z', \dots$ considérées comme variables indépendantes, on pourra intégrer les deux membres de l'équation précédente entre deux époques quelconques et l'on aura:

$$(2) \quad \frac{1}{2} \sum mv^2 - \frac{1}{2} \sum mv_0^2 = \varphi(x, y, z, x', \dots)$$

$$- \varphi(x_0, y_0, z_0, x'_0, \dots).$$

1) Cours de Mécanique, 2. édit. T. II p. 120.

... Si les forces X, Y, Z sont nulles, le second membre de l'équation (2) est nul, et la somme des forces vives est constante. C'est en cela que consiste le principe de la conservation des forces vives."

Letztere Behauptung würde entschieden falsch seyn, wenn man unter X, Y, Z lediglich die Componenten der äufsern Kräfte verstehen wollte, indem auch die innern Kräfte eine von Null verschiedene Arbeit zu verrichten im Stande sind. Obiger Ausspruch ist aber ein völlig überflüssiger, wenn damit die Erhaltung der lebendigen Kraft in Bezug auf ein System behauptet werden soll, auf welches weder äufserer noch innerer Kräfte wirken; denn unter dieser Voraussetzung wird dem Gesetz der Trägheit zufolge jedes Atom eine geradlinige Bewegung von gleichförmiger Geschwindigkeit zeigen, mithin nicht nur die Summe der sogenannten lebendigen Kräfte, sondern, wie sich ganz von selbst versteht, auch jede beliebige andere Function der Massen und Geschwindigkeiten eine constante Gröfse seyn.

Alles, was sich in Bezug auf den vorliegenden Gegenstand als vollkommen feststehend aus den Prinzipien der Mechanik herleiten läfst, ist aber in folgendem Satze enthalten, nämlich:

Wenn auf ein beliebiges System von materiellen Punkten nur solche Kräfte wirken, welche entweder von äufseren festen Punkten oder von den beweglichen Theilen des Systemes selbst ausgehen und lediglich Functionen der gegenseitigen Abstände sind, so ist auch die Summe der dem System in jedem Augenblick zukommenden lebendigen Kräfte eine solche Function, und mithin für jede periodisch wiederkehrende gleiche Anordnung aller Theile constant.

Dehnen wir nun das betrachtete System auf das Weltall aus, so fallen die äufsern Kräfte gänzlich hinweg, und wir haben es nur mit innern Kräften zu thun, von welchen das dem obigen Satze, sowie der gesammten Mechanik zu Grunde liegende Axiom von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung allerdings erfahrungsmäfsig gilt; dagegen ist weder die periodisch wiederkehrende Anordnung aller Theile

des Universums, noch von allen in der Natur vorkommenden mechanischen Kräften erwiesen, daß sie lediglich Functionen des gegenseitigen Abstandes der Körper und Körpertheile sind, welche solche Kräfte gegen einander äußern. Die hyperbolischen Bahnen mancher Kometen scheinen vielmehr der ersten dieser beiden unerwiesenen Annahmen geradezu zu widersprechen; dasselbe gilt von vielen Erscheinungen des Magnetismus und der Elektrizität in Bezug auf die zweite Hypothese. Zwei Stücke weichen Eisens üben in der Nachbarschaft eines kräftigen permanenten oder Elektro-Magneten augenscheinlich ganz andre Wirkungen auf einander aus, als wenn der Magnet nicht da ist. Diese Wirkungen sind also nicht allein von dem gegenseitigen Abstand abhängig, sondern können auch durch die Gegenwart eines *dritten* Körpers wesentlich modificirt werden.

Die Beweisführung des Satzes, daß sich dieselbe Anordnung aller Theile des Universums von Zeit zu Zeit wiederhole, können wir getrost denen zuschreiben, welche eine solche Behauptung aufstellen. Andererseits läßt sich nicht leugnen, daß nach vielfältigen Beobachtungen, welche in neuerer Zeit von Physikern angestellt worden sind, der Satz von der Erhaltung der lebendigen Kraft allerdings noch über die Grenzen des strengen Beweises hinaus, welchen die Wissenschaft der Mechanik bisher zu liefern im Stande gewesen ist, Geltung zu haben scheint. Vermuthlich hat sich derselbe in sehr vielen Fällen auch hinsichtlich solcher Kräfte, bei welchen die erwähnte Bedingung augenscheinlich *nicht* erfüllt ist, demungeachtet zutreffend gezeigt. Man hat geglaubt auf solche Weise einem Naturgesetz höherer Ordnung auf die Spur gekommen zu seyn, welches man jedoch trotz aller Bemühungen noch nicht einmal mit der wünschenswerthen Präcision zu formuliren, geschweige denn streng zu beweisen vermocht hat. Dasselbe hat die Natur der Kräfte und die zwischen denselben stattfindenden Beziehungen zum Gegenstande, während sich die rationelle Mechanik mit der Frage nach der Natur dieser Kräfte nicht weiter zu befassen, sondern dieselben als gegeben voraus-

zusetzen pflegt. Man spricht von der *Correlation* oder *Wechselwirkung der Naturkräfte*, ist jedoch bisher kaum im Stande gewesen, ein andres maßgebendes Prinzip dafür aufzustellen, als den angeblichen metaphysischen Grundsatz, daß die Wirkung der Ursache gleich seyn müsse oder — die Unmöglichkeit des *Perpetuum mobile*. Der erstere Satz müßte jedenfalls dahin berichtigt werden, daß wir sagen: Die Wirkungen *verhalten sich* wie die Ursachen; denn Ursache und Wirkung können, streng genommen, als ungleichartige Größen einander nicht ohne Weiteres gleich gesetzt werden.

Helmholtz sucht den ersten Anstoß zu den betreffenden Entdeckungen in den frühern Bestrebungen ein sogenanntes *Perpetuum mobile* herzustellen. Von jener Periode der Verwirrungen zur Jetztzeit übergehend sagt er¹⁾: „Man fragte nicht mehr: wie kann ich die bekannten und unbekannten Beziehungen zwischen Naturkräften benutzen, um ein *Perpetuum mobile* zu construiren? sondern man fragte: Wenn ein *Perpetuum mobile* unmöglich seyn soll, welche Beziehungen müssen dann zwischen den Naturkräften bestehen? Mit dieser Umkehr der Frage war alles gewonnen.“

Ich muß gestehen, die Benutzung der Unmöglichkeit, jenes berüchtigte Problem zu lösen, als eines an sich einleuchtenden Axiomes, scheint mir einigermaßen bedenklich, obgleich Leibnitz, Carnot und Andere zu ähnlichen Zwecken davon Gebrauch gemacht haben. Bekanntlich hat die Pariser Akademie bereits im Jahre 1775 beschlossen und erklärt, keiner auf diesen Gegenstand bezüglichen Denkschrift mehr irgend eine Beachtung zu schenken; demungeachtet erhält dieselbe noch jedes Jahr dergleichen Zuschriften, nur in England sind noch in dem gegenwärtigen Jahrhundert 84 Patente auf Erfindungen genommen worden, welche, wenn sie auch nicht durchgängig so bezeichnet wurden, im Wesentlichen doch auf das *Perpetuum mobile* hinauslaufen¹⁾. Es geht daraus hervor, daß

1) *Perpetuum mobile or search for self-motive power during the 17th, 18th and 19th century; by Henry Dirks, C. E. London 1861, p. 496.*

die Unmöglichkeit desselben eben nicht allen Köpfen einleuchten will.

Die Bedeutung der angeregten Frage ist nicht zu verkennen; ebensowenig läßt sich in Abrede stellen, daß die damit im engsten Zusammenhang stehende weitere Frage: Wie müssen die in der Natur vorhandenen Kräfte beschaffen seyn, wenn die Erhaltung der Kraft, in dem zuletzt erwähnten bedingungsweisen Sinne verstanden, gesichert seyn soll? — es läßt sich, sage ich, nicht in Abrede stellen, daß diese Frage ganz eigentlich dem Gebiet der Mechanik anheimfällt. Die Unzerstörbarkeit und Unveränderlichkeit der Atome einmal zugestanden, können sämtliche Erscheinungen der Körperwelt in letzter Analyse nur auf Bewegung beruhen; Mufsschenbroek¹⁾ sagt daher mit vollem Recht: *„Nulla corporibus inducitur mutatio, cujus causa non fuerit motus.“*

Betrachten wir jetzt von diesem Standpunkte aus ein System von materiellen Punkten, deren Massen m_1, m_2, m_3, \dots seyen und auf welches keine äußere Kräfte wirken, bezeichnen wir dabei durch v_1, v_2, v_3, \dots die augenblicklichen Geschwindigkeiten derselben materiellen Punkte, und durch R eine Function der gegenseitigen Abstände r, r', r'', \dots , welche außerdem keine veränderlichen Größen enthält, so ist der analytische Ausdruck des fraglichen Satzes, in dem mehrfach erläuterten Sinne aufgefäßt,

$$\sum m v^2 = 2R \quad \dots \quad (I)$$

woraus sich durch Differentiiren weiter ergibt:

$$\sum m v dv = \frac{dR}{dr} dr + \frac{dR}{dr'} dr' + \frac{dR}{dr''} dr'' + \dots \quad (II)$$

Setzen wir andererseits die gegenseitigen Einwirkungen je zweier materieller Punkte auf einander beziehentlich gleich $\varphi, \varphi', \varphi'', \dots$, wobei den gegenseitigen Abstand vergrößernde, also abstossende Kräfte als positive, anziehende Kräfte dagegen als negative Größen in Rechnung zu bringen sind, so ist bekanntlich:

$$\sum m v dv = \varphi dr + \varphi' dr' + \varphi'' dr'' + \dots \quad (III)$$

1) *Introductio ad philosophiam naturalem. T. I p. 5.*

Ziehen wir nun von dieser Gleichung vorhergehende ab, und dividiren den Rest durch das Element der Zeit t , so erhalten wir:

$$\left(\varphi - \frac{dR}{dr}\right) \frac{dr}{dt} + \left(\varphi' - \frac{dR}{dr'}\right) \frac{dr'}{dt} + \left(\varphi'' - \frac{dR}{dr''}\right) \frac{dr''}{dt} + \dots = 0 \quad (\text{IV})$$

Dies ist die Bedingung, welche nothwendig erfüllt seyn muß, wenn bei periodisch wiederkehrender gleicher Anordnung eines solchen Systemes die Summe seiner lebendigen Kräfte auch stets wieder denselben Werth annehmen soll.

Dieser Bedingung geschieht immer Genüge, sobald jene Function der Größen φ , φ' , φ'' , ... lediglich eine Function des Abstandes zwischen denjenigen beiden Moleculen ist, deren gegenseitige Einwirkung dadurch bezeichnet werden soll, indem dann jeder der Ausdrücke auf der rechten Seite der Gleichung

$$R = \int \varphi dr + \int \varphi' dr' + \int \varphi'' dr'' + \dots \quad (\text{V})$$

für sich integrabel ist, und

$$\frac{dR}{dr} = \varphi, \quad \frac{dR}{dr'} = \varphi', \quad \frac{dR}{dr''} = \varphi'' \quad \dots \quad (\text{VI})$$

wird. Es entsteht daher zunächst die Frage, ob die vorhin angedeuteten Ausnahmen nicht vielleicht nur scheinbare sind? ob sich das Gesetz, nach welchem sich die von zwei Körpern auf einander ausgeübten Wirkungen nur mit ihrem gegebenen Abstände ändern, und von der Nachbarschaft jedes dritten Körpers völlig unabhängig sind — ob sich dieses Gesetz, welches bei den bekannten Naturkräften jedenfalls die Regel bildet, nicht als ein ohne alle Ausnahme gültiges herausstellen würde, wenn wir im Stande wären, die Wirkungen, welche die kleinsten Körpertheile auf einander äußern, überall vollständig zu ermitteln. Die Vorschrift, die möglichst einfachsten Hypothesen zur Erklärung der Naturerscheinungen zu wählen, spricht offenbar im Allgemeinen für eine solche Annahme; bei weiterer Ausführung dieses Gedankens aber würde man, glaube ich, auf

große Schwierigkeiten stoßen. Man würde dann, wie es scheint, zu der weiteren Hypothese gezwungen seyn, daß zwei Moleculé, welche verschiedenen Körpern *A* und *B* angehören, eigentlich unendlich größere anziehende oder abstossende Kräfte auf einander ausüben, als wir auf Grund der beobachteten Gesamtwirkung bisher angenommen haben, daß aber jede solche Einzelwirkung durch die eines benachbarten (ponderabeln oder imponderabeln) Moleculés nahezu aufgehoben, und nur der verhältnißmäßig sehr kleine Unterschied je zweier Kräfte wahrgenommen werde. Unter dieser Voraussetzung allein liefse es sich ohne Beeinträchtigung des obigen Gesetzes erklären, wie aus einer unmerklichen Aenderung in der Anordnung der Moleculé, welche die Körper *A* und *B* bilden, eine wesentlich veränderte Gesamtwirkung beider Körper auf einander hervorgehen könne.

Lassen wir aber, zur Vermeidung einer solchen, etwas künstlich aussehenden Hypothese die fragliche Beschränkung der Functionen φ , φ' , φ'' , ... auf je einen der Abstände r , r' , r'' , ... ganz fallen, so handelt es sich weiter darum, ob wir die dadurch bezeichneten Kräfte von den relativen Geschwindigkeiten unabhängig machen wollen oder nicht. Für beide Hypothesen lassen sich Autoritäten anführen. Redtenbacher legt den in seinem »*Dynamiden-System*« niedergelegten Untersuchungen¹⁾ ausdrücklich den Satz zu Grunde, daß die Wechselwirkung der Atome im bewegten Zustande so groß ist, als im ruhenden. Fechner dagegen spricht²⁾ die Meinung aus, daß mit Kräften, welche lediglich von den Distanzen abhängig angenommen werden, nicht auszukommen sey, wenn man von den elektrischen und magnetischen Erscheinungen genügende Erklärungen geben wolle, und hält die Einführung der Bewegungszustände, d. h. der relativen Geschwindigkeiten der kleinsten Theile für unvermeidlich.

1) A. a. O. S. 16.

2) Ueber die physikalische und philosophische Atomentehre. Leipzig 1855, S. 205 u. f.

In dem Falle, daß wir die Meinung Fechner's theilen, bleibt die Gleichung (IV) die einzige zu erfüllende Bedingung; schliessen wir uns dagegen der ersteren Ansicht an, und betrachten somit die bewegenden Kräfte φ , φ' , φ'' , ... als unabhängig von den relativen Geschwindigkeiten $\frac{dr}{dt}$, $\frac{dr'}{dt}$, $\frac{dr''}{dt}$, ..., so gelangen wir wiederum zu den Gleichungen (VI), jedoch mit dem Unterschiede, daß jene Kräfte jetzt nicht mehr Functionen je eines der Abstände r , r' , r'' , ... sondern von mehreren derselben zugleich abhängig seyn sollen.

Wollte man ferner die lebendige Kraft eines Systems, auf welches keine äussere Kräfte wirken, als eine absolut constante, d. h. von der augenblicklichen Aenderung seiner Theile unabhängige Grösse ansehen, so würden die Differentialcoefficienten $\frac{dR}{dr}$, $\frac{dR}{dr'}$, $\frac{dR}{dr''}$... verschwinden und mithin auch

$$\varphi \frac{dr}{dt} + \varphi' \frac{dr'}{dt} + \varphi'' \frac{dr''}{dt} + \dots = 0$$

werden. Es liegt auf der Hand, daß dies mit Kräften, welche von den relativen Geschwindigkeiten unabhängig seyn sollen, nicht vereinbar ist.

Was endlich die weiter oben erwähnte Begründung des Dogma's von der Erhaltung der lebendigen Kraft und die Unmöglichkeit des *Perpetuum mobile* anbelangt, so ist dieselbe schon insofern unzulässig, als ein solches in gewissem Sinne allerdings möglich ist, wenn wir nämlich die Benutzung *äusserer veränderlicher* Kräfte gestatten. Mit Hülfe von *inneren* Kräften allein ein *Perpetuum mobile* herzustellen würde aber auch dann unmöglich seyn, wenn in der Natur statt der Gleichung (VI) die Ungleichung

$$\left(\varphi - \frac{dR}{dr}\right) \frac{dr}{dt} + \left(\varphi' - \frac{dR}{dr'}\right) \frac{dr'}{dt} + \left(\varphi'' - \frac{dR}{dr''}\right) \frac{dr''}{dt} + \dots < 0$$

stattfände, während sich aus letzterer die Erhaltung der lebendigen Kraft *nicht* herleiten läßt; denn es ist dann, indem wir

$$\left(\varphi - \frac{dR}{dr}\right) \frac{dr}{dt} + \left(\varphi' - \frac{dR}{dr'}\right) \frac{dr'}{dt} + \dots + F = 0$$

setzen, F eine jedenfalls positive Gröfse, und

$$\int (\varphi dr + \varphi' dr' + \dots) = \frac{1}{2} \Sigma m v^2 \pm C$$

$$= R - \int F dt,$$

also die lebendige Kraft:

$$\Sigma m v^2 = 2R \mp 2C - 2 \int F dt,$$

d. i., abgesehen von den periodischen Aenderungen, eine im Verlauf der Zeit *abnehmende* Gröfse.

Auf vorstehende Sätze und Betrachtungen basirte Untersuchungen über die Natur der Kräfte sind mir bisher noch nicht zu Gesicht gekommen; trotz ihres hohen Interesses beabsichtige ich auch nicht, hier dergleichen zu liefern, da sie nur dann von Werth seyn können, wenn sie recht viele, wo möglich alle bekannte Naturkräfte umfassen. Es lag mir vor der Hand lediglich daran, mir selbst die Consequenzen vor Augen zu führen, welche die von der Mehrzahl der heutigen Physiker adoptirte Verallgemeinerung jenes in den Lehrbüchern der Mechanik schon längst bewiesenen, aber in einem viel beschränkteren Sinne aufgefaßten Lehrsatzes von der Erhaltung der lebendigen Kraft nach sich zieht. Obgleich die von mir aufgefundenen und vorstehend mitgetheilten Resultate ziemlich nahe liegen, dürfte der Umstand, dafs sie demungeachtet nicht selten übersehen worden zu seyn scheinen, und dafs sie eine Tagesfrage betreffen, ihre Veröffentlichung einigermaafsen rechtfertigen.

IV. Ueber die Polysulfurete des Strontiums und Calciums; von Emil Schöne¹⁾.

Im Folgenden erlaube ich mir die Resultate meiner fortgesetzten²⁾ Untersuchungen über die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden mitzutheilen.

Bevor ich indessen die Verbindungen des Strontiums und Calciums abhandle, habe ich noch einiges zu meiner früheren Arbeit³⁾ nachzutragen.

1) Im Auszuge der Berliner Akademie der Wissenschaften mitgetheilt.

2) S. Pogg. Ann. CXII. 193.

3) In dem Journal von Erlenmeyer und Lewinstein, 1861 H. XIV und XV S. 429 ff. befindet sich ein mit *E* unterzeichneter kritischer Bericht über meine frühere Arbeit. In demselben heisst es: »diese orangegelben Krystalle sind von dem Verfasser wiederholt untersucht worden. Aus den Analysen lassen sich verschiedene Formeln ableiten. Die einfachste von diesen $\text{BaS}^3 + 6\text{aq}$ verwirft der Verfasser und nimmt dafür die etwas weniger einfache $3(\text{BaS } 6\text{HO}) + \text{BaS}^4\text{HO} + 6\text{HO}$ als wahren Ausdruck für die Zusammensetzung der orangegelben Krystalle, weil darin zwei Verbindungen vorkommen, die einzeln darstellbar seyn. Dafs $\text{BaS}^3 + 6\text{HO}$ nicht existirt, hat der Verfasser zu beweisen sich vorgesetzt.« Es ist mir durchaus unverständlich, wie der Hr. Recensent zu der Behauptung gekommen ist, dafs ich mit dem »Vorsatz« an die Arbeit gegangen sey, kein Disulfuret vom Barium finden zu wollen. Im Gegentheil, wie aus der Arbeit ersichtlich, habe ich, da ich die Angaben von Gay-Lussac und Herschell über die Disulfurete des Strontiums und Calciums als richtig voraussetzte, nach einer analogen Schwefelungsstufe des Bariums gesucht. Indessen beweisen die nach genauen Methoden angestellten Analysen (No I und II von den angeführten Analysen (S. 216) sind nach Methoden gemacht, von denen an einer anderen Stelle (S. 205) ausdrücklich gesagt ist, dafs sie ungenau seyn), dafs unmöglich Disulfuret in der Verbindung seyn könne, da sonst in drei sehr gut mit einander stimmenden Analysen mehr als 2 und $\frac{1}{2}$ Proc. Schwefel zu wenig gefunden wären. Da der Schwefel immer aus schwefelsaurem Baryt bestimmt ist, welcher, wie H. Rose neuerdings nachgewiesen hat, trotz der Anwendung von Vorsichtsmafsregeln, im vorliegenden Fall immer in Folge von Verunreinigungen zu schwer gefunden wird, so hätte eher zu viel Procent an Schwefel, als zu wenig, gefunden werden müssen.

1. Die durch Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure dargestellten Protosulfurete des Bariums, Strontiums und Calciums sind nicht phosphorisch.

2. Das specifische Gewicht des krystallisirten Vierfach-Schwefelbariums ($\text{BaS}^4 \text{HO}$) habe ich bei $20^\circ \text{C} = 2,998$ gefunden.

3. Hinsichtlich der Löslichkeit des letzteren ist noch anzugeben, daß 1 Theil desselben 2,42 Theile Wasser bei 15°C. zur Lösung braucht.

Strontiumpolyasulfurete.

1. Vierfach - Schwefelstrontium.

a) $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$.

I. 40 Grm. Schwefelstrontium (aus Strontianit vermittelst Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure dargestellt?) wurden mit 32 Grm. Schwefel (d. i. 1 Aeq. SrS mit 3 Aeq. S) gemischt, und mit Wasser gekocht und die filtrirte Lö-

Wenn Hr. E. sagt, daß aus den Analysen sich verschiedene Formeln ableiten lassen, so muß ich dieß durchaus in Abrede stellen, denn ich kann nicht zugeben, daß ein Unterschied von beinahe 3 Proc. zwischen dem theoretisch geforderten und dem empirisch gefundenen Schwefelgehalt bei einer Formelaufstellung ganz zu vernachlässigen ist. Oder aber, zieht Hr. E. die Richtigkeit meiner Analysen in Zweifel? Dieß scheint beinahe so, da auch die Vermuthung ausgesprochen ist, daß es mir nicht gelungen sey, ein reines Individuum darzustellen. Hierauf kann ich nun freilich dem Hrn. Kritiker nicht eher etwas erwidern, als bis er im Laboratorium meine Versuche nachgemacht und mir experimentell eine Unrichtigkeit nachgewiesen hat. Ich kann mich nicht veranlaßt finden, irgend etwas an der von mir aufgestellten Formel zu ändern. Eben so gut, wie ein Tetrasulfuret mit dem zugehörigen Oxyd zusammenkrystallisiren kann, wie dieß in der gegenwärtigen Arbeit beim Strontium und Calcium nachgewiesen ist, ja noch viel eher wird es sich mit dem zugehörigen Protosulfuret verbinden. In der That ist die von mir aufgestellte Formel für die in Rede stehende Bariumverbindung mit der den Herschel'schen Krystallen zukommenden ganz analog, gewissermaßen nach demselben Typus (natürlich abgesehen von dem Krystallwasser). Bei der ersteren ($3\text{BaS BaS}^4 + 25\text{HO}$) verbinden sich 3 Aeq. Protosulfuret mit 1 Aeq. Tetrasulfuret, bei der letzteren ($3\text{CaO CaS}^4 + 12\text{HO}$) aber 3 Aeq. Protoxyd mit 1 Aeq. Tetrasulfuret. Im Uebrigen verweise ich auf meine Arbeit selbst.

1) S. Pogg. Ann. CXII. 193.

sung unter die Luftpumpe gebracht. Nach 10 Tagen, nachdem seit 5 Tagen nichts mehr verdunstet war, stellte die Masse einen steifen rothen Syrup dar, welcher 106,4 Grm. wog. Die Luftpumpe befand sich während dieser Zeit in einer Temperatur von 12° bis höchstens 16° C.

Nimmt man an, daß von den 72 Grm. der Mischung von Schwefel und Schwefelstrontium etwa 2 Grm. (durch Filtriren usw.) verloren gegangen sind, so sind in dem Syrup 70 Grm. SrS^4 und 36,4 Grm. Wasser, oder 65,79 Proc. SrS^4 und 34,21 Proc. HO.

II. 8 Lth. Schwefelstrontium (aus reinem, gefällttem, kohlensaurem Strontian mittelst Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure dargestellt) wurden mit 6,4 Lth. Schwefel und Wasser gekocht, filtrirt und im Vacuum verdunstet. Nach 5 Tagen bei einer Durchschnittstemperatur von 15° C. verdunstete nichts mehr; nach weiteren 2 Tagen, während welcher Zeit die Temperatur auf etwa 5° C. gesunken war, war der Syrup zu einer gelblich rothen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wog 21,32 Lth. Angenommen, 0,2 Lth. der angewandten Mischung seyen verloren gegangen, so sind in der resultirten Substanz 14,2 Lth. SrS^4 und der Rest von 7,12 Lth. ist Wasser. Die erstarrte Masse besteht also aus 66,6 Proc. SrS^4 und 33,4 Proc. HO.

In 100 Theilen sind:

		Berechnet	Gefunden	
			I	II
SrS^4	1 = 107,85	66,64	65,79	66,60
HO	6 = 54	33,36	34,21	33,40
	161,85	100,00	100,00	100,00

Der Syrup oder die bei 5° C. erstarrte Masse ist also $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$.

Ich lasse hier gleich die Analyse von Krystallen derselben Zusammensetzung folgen, deren Darstellung ich unten angeben werde.

III. 1,486 Grm. derselben wurden in wässriger Lösung mit Chlor behandelt¹⁾. Das Unlösliche wog 0,859 Grm.,

1) S. Pogg. Ann. CXII. 205.

worin 0,148 Grm. freier S und 0,711 Grm. SrO SO^3 . Durch Alkohol fiel noch 0,114 Grm. SrO SO^3 , durch Ba Cl 2,003 Grm. Ba O SO^3 .

In 100 Theilen sind:

		Berechnet	Gefunden
Sr	1 = 43,85	27,06	26,50
S	4 = 64	39,53	38,14
HO	6 = 54	33,41	—
		161,85	100,00

Die Krystalle sind $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$.

Dafs die gefundenen Zahlen kleiner als die berechneten sind, liegt an der stark hygroskopischen Beschaffenheit dieser Verbindung.

Das sechsfach gewässerte Vierfach-Schwefelstrontium wird erhalten, wenn man genau 1 Aeq. Schwefelstrontium mit 3 Aeq. Schwefel in Wasser löst und bei Temperaturen nicht über 17°C . im Vacuum verdunstet. Man bekommt es gewöhnlich in Form eines bräunlich rothen Syrup, der indessen bei etwa 8°C . zu einer strahligh krystallinischen, gelblich rothen Masse erstarrt. Die erstarrte Masse schmilzt erst wieder bei 25°C . Man kann dieses Vierfach-Schwefelstrontium auch in schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten, wenn man eine nicht zu geringe Menge des unten zu beschreibenden $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$ in eine Flasche legt, darüber den Syrup von der Zusammensetzung $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$ giefst und darauf endlich vorsichtig eine, jedoch nur sehr geringe, Schicht von Wasser bringt; in dem verschlossenen Glase wachsen dann bei einer Temperatur von nicht viel über 0° auf der am Boden liegenden festen Masse schöne, grofse, orangegelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle an (analysirt unter III). Wenn man den Syrup von der Zusammensetzung $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$ mit sehr wenig Wasser verdunstet, so kann man dieselben Krystalle auch durch starke Temperaturerniedrigung (-20° bis 30°) erhalten, jedoch nur sehr schwierig. Diese Verbindung ist sowohl in fester wie flüssiger Form sehr stark hygroskopisch, sie nimmt einer feuchten Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt mehr als

ihr eigenes Gewicht an Wasser auf. Wird der Syrup erwärmt, so wird er dünnflüssiger und entwickelt etwas Schwefelwasserstoff. Das letztere scheint indessen nicht eine Eigenthümlichkeit der Strontiumverbindung zu seyn, sondern rührt wahrscheinlich von Calciumpolysulfuret her, welches immer mehr oder weniger das Strontiumpolysulfuret verunreinigt. Bei 100° C. entläßt dieses Vierfach-Schwefelstrontium 4 Aeq. Wasser, zurückbleibt eine feste gelbe Masse von der Zusammensetzung $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$ (siehe unten). Die Lösung des $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$ in Wasser zeigt auf Zusatz von Manganchlorür keine Schwefelwasserstoffentwicklung, wohl aber auf Zusatz von Säuren unter massenhafter Abscheidung von Schwefel. Durch Vermischen mit Alkohol wird ein gelber schleimiger Niederschlag erzeugt, welcher vielleicht $\text{SrS}^2 + 2\text{HO}$ ist; Krystalle sind vermittelst Alkohol nicht zu erhalten. Die atmosphärische Luft verhält sich gegen die Lösung, wie gegen die der übrigen Polysulfurete, d. h. es entsteht unterschwefligsaurer Strontian, während sich Schwefel und etwas kohlensaurer Strontian ausscheiden. Unter gewissen Umständen ist die Einwirkung jedoch etwas anders (siehe unter c)). Wird das feste $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$ in nicht absolut luftdichten Gefäßen aufbewahrt, so nimmt es anfangs eine immer dunklere Farbe an, was daher rührt, daß es sich zum Theil in ein Oxypolysulfuret verwandelt, welches ich weiter unten erwähnen werde. Durch weitere Einwirkung der Atmosphäre färbt es sich dann — in Folge von Oxydation — allmählich weiß.

b) $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$.

Das Vierfach-Schwefelstrontium bleibt mit diesem Wassergehalt zurück, wenn das vorige bei 100° erhitzt wird. Außerdem scheidet es sich, wenn der Syrup von der Zusammensetzung $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$ unter der Luftpumpe bei einer Temperatur über 17° C., am besten bei 20° bis 25° C. weiter concentrirt wird, sehr allmählich als hellgelbe Masse aus, die sich zu Warzen ordnet. Häufig bekommt man unter der Luftpumpe eine übersättigte Lösung; gießt man

dieselbe in eine Flasche und lässt sie verschlossen stehen, so wachsen nach einigen Tagen die Warzen in der Flüssigkeit in ähnlicher Weise an, wie die Korallen im Meere.

Von der so erhaltenen Substanz wurden folgende Analysen gemacht.

I. 0,247 Grm. (vor der Wägung bei 100° getrocknet) wurden in einem Porcellantiegel unter Wasserstoff geglüht; es blieb 0,115 Grm. reines Einfach-Schwefelstrontium zurück.

II. 0,713 Grm. wurden in wässriger Lösung mit Chlor behandelt. Unlöslich blieben 0,4017 Grm. SrO SO^3 , worin kein freier S war; durch Alkohol fiel 0,100 Grm. SrO SO^3 , durch BaCl 2,067 Grm. Ba O SO^3 .

III. In 0,8703 Grm. wurde nach Art der Elementaranalyse¹⁾ das Wasser bestimmt. Die Chlorcalciumröhre absorbirte 0,116 Grm.

Es sind in 100 Theilen:

		Berechnet	Gefunden			
			I	II	III	Mittel
Sr	1 = 43,85	34,91	34,14	33,59	—	33,87
S	4 = 64	50,79	—	52,21	—	52,21
HO	2 = 18	14,30	—	—	13,33	13,33
		125,85	100,00			99,41

Das zweifach gewässerte Vierfach Schwefelstrontium ist eine hellgelbe, warzenförmige Masse, die im Uebrigen dieselben Eigenschaften hat, wie das mit 6 Aeq. Wasser versehene, nur dafs es noch stärker Wasser anzieht, wie dieses und dabei zu einem Syrup verfließt, der weit dunkler ist, als die feste Substanz. Bleibt der Syrup, in dem noch feste Masse suspendirt ist, an der Luft stehen, so entstehen dunkelbraunrothe Krystalle von Oxypolysulfuret. Wird dieses Tetrasulfuret über 100° erhitzt, so zersetzt es sich mit seinem Krystallwasser in ganz ähnlicher Weise, wie das krystallisirte Vierfach Schwefelbarium²⁾. Gegen Schwefelkohlenstoff verhält sich dasselbe völlig indifferent.

1) S. Pogg. Ann. CXII. 206.

2) Pogg. Ann. CXII. 239.

c) $\text{SrO SrS}^* + 12\text{HO}$.

In einer Anmerkung zu einer Arbeit von Herschel giebt Gay-Lussac ¹⁾ an, dafs, als er eine Lösung von Schwefelstrontium an der Luft stehen liefs, er dunkelbraune rhomboëdrische Krystalle bekommen habe. Er hält diese Krystalle für Zweifach-Schwefelstrontium ²⁾.

Ich suchte diese Krystalle darzustellen, zunächst in der schon früher ³⁾ angedeuteten Absicht zu untersuchen, ob sie nicht der Bariumverbindung von der Zusammensetzung $\text{Ba}^* \text{S}^* + 25\text{HO}$ analog seyen. Folgende Resultate habe ich durch diese Untersuchung erhalten.

Diese Krystalle scheinen nicht ganz in so einfacher Weise, wie Gay-Lussac dies angiebt, erhalten werden zu können, da es mir trotz mehrfach wiederholter Versuche nicht geglückt ist, sie so leicht, wie Gay-Lussac, zu erhalten. Es bedurfte vielmehr erst der Ermittlung gewisser Umstände, die für die Entstehung dieser Substanz nothwendig zu seyn scheinen. Ich erhielt sie, als ich das wasserhaltige Vierfach-Schwefelstrontium ($\text{SrS}^* + 6\text{HO}$ oder $\text{SrS}^* + 2\text{HO}$) an der Luft so lange zerfliessen liefs, als die dadurch entstandene Flüssigkeit noch nicht zu dünnflüssig wurde. Sie scheiden sich in dem Syrup dann neben anderen helleren Körpern (Oxydationsproducten) aus. Die

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 1820, *XIV.* 362.

2) Die Angabe in dem Lehrbuch von Berzelius (5. Aufl. Bd. II S. 144) über diese Gay-Lussac'sche Verbindung scheint nicht ganz richtig zu seyn. Dasselbst ist von gelben prismatischen Krystallen die Rede, welche Disulfuret seyn sollen. In der citirten Anmerkung von Gay-Lussac ist die Verbindung als dunkelbraunrothe Rhomboëder (*rhomboidaux d'une couleur rouge brun foncé*) beschrieben. Es wäre möglich, dafs das von Berz. über das Disulfuret Angeführte sich auf eine anderweitige Angabe Gay-Lussac's bezöge. Ich habe aber nichts weiter darüber finden können. Allerdings entstehen in einer Lösung, welche weniger als 3 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Schwefelstrontium enthält, prismatische Krystalle; dieselben sind aber, wie ich mich überzeugt habe, nichts Anderes als Strontianhydrat, welches in der Polysulfuret und Sulfhydrat enthaltenden Flüssigkeit nur gelb erscheint. (Aus Berzelius Lehrbuch ist diese irrthümliche Angabe auch in andere Lehrbücher übergegangen.)

3) *Pogg. Ann.* CXII. 220.

letzteren verunreinigen sie indessen so, daß es schwierig ist, sie davon zu reinigen. Besser erhielt ich sie, als ich den Syrup von der Zusammensetzung $\text{SrS}^4 + 6\text{HO}$ mit starkem Alkohol vermischte, die klare Flüssigkeit von dem schleimigen Niederschlag möglichst abgofs und in einem nur unvollkommen verschlossenen Gefäß stehen liefs. Von den auf die letztere Art erhaltenen Krystallen sind folgende Analysen gemacht.

I. 0,4795 Grm. wurden in wässriger Lösung mit Chlor behandelt. Unlöslich blieb 0,2293 Grm., worin 0,0016 Grm. freier S waren. Durch Alkohol fielen noch 0,0956 Grm. SrO SO^3 , durch Ba Cl 0,462 Grm. $\text{Ba O} \cdot \text{SO}^3$.

II. 0,3564 Grm. ebenso behandelt hinterliessen 0,1655 Grm. Unlösliches, worin 0,1505 Grm. $\text{SrO} \cdot \text{SO}^3$ und 0,015 Grm. freier S waren. Durch Alkohol fielen noch 0,095 Grm. $\text{SrO} \cdot \text{SO}^3$, durch Ba Cl 0,228 Grm. $\text{Ba O} \cdot \text{SO}^3$.

III. 0,251 Grm. wurden unter Wasserstoff geglüht; zurückblieb 0,118 Grm. reines SrS.

IV. In 0,461 Grm. wurde nach Art der Elementaranalyse das Wasser = 0,1777 Grm. bestimmt.

In 100 Theilen sind:

		Berechnet	Gefunden				
			I	II	III	IV	Mittel
Sr	2 = 87,70	32,76	32,20	32,88	34,42	—	33,17
S	4 = 64	23,91	25,29	25,00	—	—	25,15
HO	12 = 108	40,35	—	—	—	38,55	38,55
O	1 = 8	2,98	—	—	—	—	3,13
		267,70	100,00				100,00

Die Formel ist also $\text{SrO} \cdot \text{SrS}^4 + 12\text{HO}$.

Ich halte es für nöthig noch Einiges zur Rechtfertigung dieser Formel anzuführen und Einwänden, die möglicherweise gegen sie erhoben werden könnten, entgegenzutreten.

Die Analysen haben als unzweifelhaft ergeben, daß auf 2 Aeq. Strontium 4 Aeq. Schwefel und 12 Aeq. Wasser in der Substanz vorhanden sind. Vernachlässigt man den im

Mittel gefundenen Verlust von 3,13 Proc., so würde sich die sehr einfache Formel $\text{SrS}^2 + 6\text{HO}$ für die Krystalle ergeben und Gay-Lussac's Ansicht über die Constitution dieser Verbindung würde bestätigt seyn. Indessen kann ich zunächst nicht zugeben, daß ich bei den Analysen den verhältnißmäßig großen Verlust von mehr als 3 Proc. gehabt habe. Die Krystalle verwittern allerdings mit der Zeit, aber so langsam, daß dies auf die Analyse keinen so bedeutenden Einfluß ausüben kann. Zudem sind die Analysen unmittelbar nach der Gewinnung der Proben angestellt. Rühren also die 3,13 Proc. von nicht bestimmbarer, aber in der untersuchten Verbindung vorhandener Substanz her, so wird dieselbe nichts Anderes seyn können, als Sauerstoff¹⁾). Es läßt sich nachweisen, daß dieser Sauerstoff nicht an Schwefel gebunden ist, also muß er an Strontium gebunden seyn, d. h. die Substanz ist eine Verbindung von Strontian mit Strontiumpolysulfuret. Es geht dies auch daraus hervor, daß bei Behandlung der Krystalle mit wenig Wasser eine gelbe Lösung entsteht, während ein weißer flockiger, schwerer löslicher Körper, welcher Strontianhydrat ist, zurückbleibt. Da in der gelben Lösung kein Sulfhydrat nachzuweisen ist, so ist klar, daß diese Strontianerde in der Verbindung als solche vorhanden ist. Aber wenn sich auch Strontianerde als solche in der Verbindung befindet, so ist es noch nicht außer Zweifel, daß die Krystalle gerade die oben angegebene Formel haben; sondern es lassen sich, je nachdem man verschiedene Schwefelungsstufen darin annimmt, verschiedene Formeln aufstellen, die alle genügend zu den durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen. Um festzustellen, welches Polysulfuret in den Krystallen ist, wäre es nöthig dieselben mit Salzsäure zu zersetzen und zu bestimmen, in welchem Verhältniß der dadurch abgeschiedene freie Schwefel zu dem als Schwefelwasserstoff verflüchtigten steht. Da indessen die Ausbeute von dieser Substanz — wenigstens im reinen Zustande — jedesmal eine so geringe (ich bekam niemals ein volles Grm.) war, so war ich nicht

1) Vgl. Pogg. Ann. CXII. 200. und 207.

im Stande, diese eine nicht zu geringe Menge Probe erfordernde Operation auszuführen. Aber wenn es auch versagt ist durch den Versuch das Polysulfuret zu bestimmen, so lassen sich doch Gründe für die Anwesenheit von Tetrasulfuret vorbringen. Ich habe von den Metallen der alkalischen Erden keine anderen Polysulfurete, als die Tetra- und Pentasulfurete erhalten ¹⁾ und zwar ist das Tetrasulfuret die ausgezeichnetste auf nassem Wege zu erhaltende Schwefelungsstufe, während die Pentasulfurete sich auf das leichteste in Tetrasulfuret und freien Schwefel zersetzen. Was aber insbesondere für die Gegenwart von Tetrasulfuret in diesen rothbraunen Krystallen spricht, ist, dafs ganz ähnliche Oxypolysulfurete vom Calcium existiren, von denen ich nachgewiesen habe, dafs sie Vierfach-Schwefelcalcium enthalten ²⁾. Die in Rede stehende Strontiumverbindung hat in der That Eigenschaften, welche denjenigen der Calciumverbindungen von der Zusammensetzung $4 \text{ CaO} \cdot \text{CaS}^* + 18 \text{ HO}$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{CaS}^* + 12 \text{ HO}$ ganz analog sind (z. B. Verhalten gegen Wasser usw.). Hiernach dürfte es wohl kaum zweifelhaft seyn, dafs in den rothbraunen Krystallen wirklich Vierfach-Schwefelstrontium steckt und dafs die Formel für dieselben $\text{SrO} \cdot \text{SrS}^* + 12 \text{ HO}$ ist. Wenn man will, kann man die Formel auch $\text{SrO} \cdot 10 \text{ HO} + \text{SrS}^* \cdot 2 \text{ HO}$ schreiben, und sie ist dann als eine Doppelverbindung des Strontiumerdehydrats mit dem unter b) beschriebenen $\text{SrS}^* + 2 \text{ HO}$ zu betrachten.

Dieses Oxypolysulfuret des Strontiums entsteht, wenn eine Lösung von Vierfach-Schwefelstrontium, sey es in Wasser, sey es in Alkohol mit Luft in Berührung kommt. Für ihre Entstehung scheint indessen nothwendig zu seyn, dafs die Lösung sehr concentrirt ist und dafs die atmosphärische Luft nur allmählich und bis zu einer gewissen Gränze einwirkt. In

1) Die orangefelbe, prismatische Verbindung des Bariums ist jedenfalls eine Doppelverbindung von Einfach- und Vierfach-Schwefelbarium. S. Pogg. Ann. CXII. 220.

2) Siehe S. 77 u. 82.

verdünnteren Lösungen habe ich die Verbindung nicht erhalten können, und läßt man den Sauerstoff der Luft ungehindert einwirken, so geht die Oxydation weiter und man erhält unterschwefligsauren Strontian neben Schwefel. Am besten verfährt man, wie angegeben, indem man die festen Hydrate von Vierfach-Schwefelstrontium an der Luft zerfließen läßt, und, wenn eine ziemliche Menge der rothen Krystalle entstanden ist, die Einwirkung der Luft aufhören läßt; oder indem man eine alkoholische Lösung des Tetrasulfurets einer langsamen Einwirkung der Luft aussetzt. Der Prozeß, der hierbei vor sich geht, scheint derart zu seyn, daß der Sauerstoff sich mit 1 Aeq. Strontium verbindet, und dabei die 4 Aeq. Schwefel, mit denen dasselbe verbunden war, deplacirt. Es bildet sich Strontianerde, die sich mit unangegriffenem Tetrasulfuret zu Oxytetrasulfuret vereinigt, während sich die frei gewordenen 4 Aeq. Schwefel in dem überschüssigen Tetrasulfuret auflösen.

Im Glaskölbchen erhitzt geben die Krystalle Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel ab; es bleibt eine weiße Masse zurück, welche Schwefelstrontium, schwefelsauren und, wie es scheint, schwefligsauren Strontian enthält.

In Wasser lösen sich die Krystalle nicht unzersetzt auf; es entsteht zwar eine gelbe Flüssigkeit, zugleich scheidet sich aber ein weißer, schwerlöslicher, flockiger Körper aus, welcher Strontianerdehydrat ist und sich auf Zusatz von mehr Wasser ebenfalls löst; der wäßrige Auszug reagirt alkalisch. In absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sind die Krystalle unlöslich. Salzsäure entwickelt aus ihnen Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel. Bei der Behandlung mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure entsteht ein gelber Niederschlag, ohne daß sich dabei schweflige Säure entwickelt oder daß in der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, auch nach Behandlung mit Chlor, durch Chlorbarium eine Trübung entsteht.

Die Krystalle sind wunderschön rubinroth und durchsichtig; sie stellen einfache Rhomboëder dar. Es war mir nicht vergönnt, dieselben zu messen, da ich vorzog die ge-

ringe Menge reiner Substanz, die ich erhielt, zur chemischen Analyse zu verwenden.

2. Fünffach-Schwefelstrontium.

Das Vierfach-Schwefelstrontium löst, wie das Vierfach-Schwefelbarium, noch Schwefel auf, und zwar enthält eine kalte mit Schwefel gesättigte Lösung auf 1 Aeq. Strontium genau 5 Aeq. Schwefel (Berzelius). In der Kochbitze löst dieses Fünffach-Schwefelstrontium noch mehr Schwefel auf, der sich beim Erkalten als Schwefel wieder ausscheidet.

Wenn eine Lösung von Fünffach-Schwefelstrontium unter der Luftpumpe concentrirt wird, so verhält sie sich doch ganz analog derjenigen von Fünffach-Schwefelbarium. Es ist allerdings nicht so augenfällig wie bei dem letzteren, daß eine Spaltung in Tetrasulfuret und Schwefel eintritt, was in der geringen Krystallisationsfähigkeit des Vierfach-Schwefelstrontiums seinen Grund hat. Indessen läßt es sich nachweisen, daß aus der Lösung von Strontiumpentasulfuret nicht das letztere sich ausscheidet, sondern daß der feste Rückstand, welchen man erhält, eine Mischung von 1 Aeq. Tetrasulfuret mit 1 Aeq. Schwefel ist. Diefß beweist folgender Versuch.

Eine mit Schwefel kalt gesättigte Lösung von Schwefelstrontium wurde unter der Luftpumpe bei einer Temperatur von etwa 20° C. bis völlig zur Trockne verdunstet. Der Rückstand war eine hellgelbe, nicht krystallinische Masse, die im höchsten Grade hygroskopisch war. Dieselbe wurde fein gepulvert, längere Zeit bei 100° C. getrocknet, und eine gewogene Probe in einem zuzustöpselnden Fläschchen so lange mit Schwefelkohlenstoff ausgesüßt, als sie noch an Gewicht verlor. Der Schwefelkohlenstoff wurde in einem gewogenen Porcellantiegel verdunstet und der zurückbleibende Schwefel gewogen. 2,584 Grm. auf diese Weise behandelt gaben einen Rückstand von 2,301 Grm.; der durch Schwefelkohlenstoff ausgezogene Schwefel wog 0,296 Grm. Danach ist in 100 Theilen:

		Berechnet	Gefunden
$\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$	$1 = 125,85$	88,72	89,05
S	$1 = 16$	11,28	11,46
	<u>141,85</u>	<u>100,00</u>	<u>100,51</u>

Der Schwefel, welcher aus dem von der Lösung des Pentasulfurets gebliebenen Rückstand durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird, ist jedenfalls als *freier* Schwefel in der Substanz vorhanden. Wie der obige Versuch zeigt, ist durch Schwefelkohlenstoff 1 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$ (denn dafs der von Schwefelkohlenstoff unangegriffene Rückstand diese Verbindung seyn mufs, geht aus dem unter c) Gesagten hervor) aus der Masse ausgezogen, dieselbe ist ein einfaches Gemenge von $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$ und freiem Schwefel.

Hierdurch ist die Analogie in dem Verhalten der Lösung von Fünffach-Schwefelstrontium und derjenigen von Fünffach-Schwefelbarium nachgewiesen. Der einzige Unterschied ist der, dafs das Tetrasulfuret des Strontiums sich mit 2 Aeq. Wasser ausscheidet, während das des Bariums nur eines ephält.

Also Fünffach-Schwefelstrontium existirt nur in Lösung. Beim Abdampfen derselben spaltet es sich in Tetrasulfuret und freien Schwefel. Derselbe ist α Schwefel.

Wenn die Lösung von Fünffach-Schwefelstrontium zur Trockne verdunstet wird, so stellt sich manchmal bei gröfserer Concentration eine Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Dieselbe ist eine Folge von Verunreinigung durch Calciumpolysulfuret.

Versuche, niedrigere Schwefelungsstufen zu erhalten, blieben erfolglos. Wenn man trocknes Einfach-Schwefelstrontium mit Schwefel mengt und erhitzt, so wird der Schwefel zum gröfsten Theil schon unter dem Kochpunkt des Schwefels verflüchtigt, durch Erhitzen bis zum Kochpunkt geht er vollständig fort — ein Beweis, dafs auf trockenem Wege überhaupt keine höheren Schwefelungsstufen existiren. Aber auch auf nassem Wege ist es mir nicht

gelungen andere Stufen, als die im Vorstehenden beschriebenen zu erhalten. Mischt man weniger als 3 Aeq. Schwefel mit 1 Aeq. Schwefelstrontium, so erfolgt eine vollständige Lösung nur bei Anwendung von sehr grossen Mengen Wasser und zwar ist umsomehr Wasser erforderlich, je mehr Schwefelstrontium im Verhältniss zu Schwefel angewandt ist. Aus allen diesen Lösungen krystallisirt beim Erkalten Strontiumerdehydrat, während in der Lösung Sulfhydrat ist. Diefs hat seinen Grund darin, dafs der Schwefel nur soviel Schwefelstrontium an sich zieht, als zur Bildung von Tetrasulfuret nöthig ist. Der übrigbleibende Theil verhält sich indifferent gegen Schwefel, aber nicht gegen das Wasser, von welchem es in der von H. Rose angegebenen Weise in Oxydhydrat und Sulfhydrat zerlegt wird. Ersteres krystallisirt zum Theil aus, letzteres bleibt in Lösung¹⁾.

Calciumpolysulfurete.

Ueber die Polysulfurete des Calciums waren bis jetzt verhältnissmäfsig die reichhaltigsten Angaben vorhanden. Dafs auf trockenem Wege keine höheren Schwefelungsstufen des Calciums zu erhalten sind, war schon längst bekannt. Es geht diels aus den 1817 von Vauquelin²⁾ mitgetheilten Versuchen hervor. Was die auf nassem Wege zu erhaltenden Polysulfurete betrifft, so beobachtete zuerst Buchner³⁾ 1816 zufällig erhaltene orangegelbe Krystalle, welche Döbereiner für eine Verbindung von Kalk, Schwefelwasserstoff und Schwefel erklärte und welche 1818 Buchholz und Brandes⁴⁾ analysirten, ohne indessen eine Formel für sie aufzustellen. Diese Krystalle wurden von Bernhardt kristallographisch bestimmt. Darauf beschrieb Herschell⁵⁾

1) Vgl. die Versuche 1, 2 u. 3 S. 74 ff.

2) *Ann. de Chem. et de Phys.* VI. 36. et 45.

3) Schweigger, *Journ. für Chem. u. Phys.* XVI. 397.

4) Ebendasselbst XXII. 43.

5) *The Edinb. Philosoph. Journ.* I. 8. oder *Ann. de Chim. et de Phys.* XIV. 353.

1820 auf andere Art erhaltene, äußerlich den Buchnerschen ähnliche Krystalle, welche er nach seinen Analysen für eine Verbindung von 2 At. Kalk mit 1 At. Zweifach-Schwefelwasserstoff und 4 At. Wasser ($2\text{CaO} + \text{HS}^2 + 4\text{HO}$) hält¹⁾. Die letzte Angabe von einer hierher gehörigen Verbindung rührt aus dem Jahre 1842 von H. Rose²⁾ her. Derselbe erhielt wieder auf anderem Wege, wie Herschell, Krystalle, die indessen den bisher angegebenen im Aeußern ähnlich waren. Aus seinen Analysen leitete H. Rose für diese Krystalle die Formel ($\text{CaS}^5 + 5\text{CaO} + 20\text{HO}$) her. Außerdem hat Berzelius festgestellt, daß die mit Schwefel gesättigte Lösung des Schwefelcalciums Quintisulfuret enthält.

Es liegt nahe zu vermuthen, daß die von Buchner, Buchholz und Brandes, Herschell und H. Rose auf verschiedenen Wegen erhaltenen, in der äußerlichen Erscheinung ähnlichen Krystalle eine einzige chemische Verbindung darstellten, zumal die angegebenen Analysen zum Theil eine genügende Uebereinstimmung zeigen. Daher wirft Gmelin in seinem Lehrbuch³⁾ auch alle diese Verbindungen zusammen und giebt ihnen die von H. Rose vorgeschlagene Formel ($5\text{CaO} \cdot \text{CaS}^5 + 20\text{HO}$). Einestheils um zu untersuchen, ob diese Ansicht von Gmelin durch den Versuch bestätigt würde, anderntheils weil anderweitige früher unbekannte Umstände⁴⁾ darauf hindeuteten, daß diese Verbindungen eine andere Schwefelungsstufe enthielten, als von Herschell und H. Rose angenommen worden war — unternahm ich eine Revision dieser verschieden darstellbaren

1) Auch über diese Verbindung befindet sich in dem Lehrbuch von Berzelius (5. Aufl. II. 151.) und in Folge davon auch in anderen eine irrthümliche Angabe. Berzelius spricht dort von einem Zweifach-Schwefelcalcium ($\text{CaS}^3 + 3\text{HO}$), während in der Originalabhandlung selbst eine ganz andere Formel $2\text{L} + (2\text{S} + \text{H}) + 4\text{VV}$ steht und während aus den daselbst angegebenen Analysen als ganz unzweifelhaft hervorgeht, daß das Atomenverhältniß $\text{CaO} : \text{S} = 1 : 1$ ist.

2) Pogg. Ann. LV. 433. bis 437.

3) 4. Aufl. II. 195. u. 196.

4) Dahin gehört vor Allem, daß nicht das Pentasulfuret die ausgezeichnete Schwefelungsstufe dieser Metalle ist, sondern das Tetrasulfuret.

Krystalle. Im Folgenden werde ich berichten, was diese Revision ergeben hat; doch muß ich einige allgemeinere Versuche vorausschicken.

a) Versuche, welche Schwefelungsstufen des Calciums auf nassem Wege zu erhalten sind.

Aus dem über die Barium- und Strontiumverbindungen Berichteten geht hervor, daß von diesen Metallen nur zwei höhere Schwefelungsstufen aus (resp. in) Lösungen zu erhalten sind, nämlich das Tetra- und Pentasulfuret. Wenn Schwefelbarium mit weniger als 3 Aeq. Schwefel in wäßrige Lösung gebracht wurde, so enthielt die Lösung weiter nichts als Tetrasulfuret und eine entsprechende Menge Protosulfuret¹⁾, d. i. diese beiden Verbindungen krystallisirten aus. Wurde Schwefelstrontium mit weniger als 3 Aeq. in Wasser gelöst, so befand sich ebenfalls Tetrasulfuret in Lösung, während das überschüssig vorhandene Protosulfuret sich in Sulfhydrat und Oxydhydrat zerlegt hatte. Nur wenn 3 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. der Protosulfurete angewandt war, erhielt man die Lösung eines reinen, für sich krystallisirbaren Polysulfurets; es war kein niedrigeres, als das Tetrasulfuret zu erhalten.

Die nächste Aufgabe war, zu untersuchen, ob das Calcium sich ebenso, wie seine verwandten Metalle verhalte. Eine Schwierigkeit hiebei lag in dem Umstand, daß Lösungen von Calciumpolysulfureten beim Abdampfen, soweit ich ermitteln konnte, unter keinen Umständen reine Polysulfurete krystallinisch ausscheiden, oder auch nur schließlic als feste Masse zurücklassen. Vielmehr zersetzt sich das Wasser mit dem Polysulfuret, es entweicht Schwefelwasserstoff und es scheidet sich eine feste Masse aus, welche ein Gemenge von Kalkhydrat, Schwefel und Schwefelcalcium ist. Ich versuchte daher einen anderen Weg, die vermuthete Analogie zwischen Calcium und den beiden anderen

1) In einem besonderen Falle erhält man außerdem eine Doppelverbindung von Proto- und Tetrasulfuret. Siehe Pogg. Ann. CXII. 215. ff.

Erdalkalimetallen nachzuweisen. Ich machte folgende Versuche.

1. 9 Grm. Schwefelcalcium (ebenso wie bei den folgenden Versuchen aus reinem, künstlich durch Fällung bereitetem, kohlensaurem Kalk durch Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure dargestellt) wurden mit 4 Grm. Schwefel (d. i. von jedem 1 Aeq.) und Wasser gekocht und die Lösung auf etwa 150 bis 200 CC. concentrirt. Es gingen sehr bedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff während des Kochens fort und es blieb ein weißer (durch Schwefel-eisen) etwas grünlich gefärbter Rückstand in der hellgelben Flüssigkeit zurück. Auf diesem Rückstand waren noch 24 Stunden lang dünne, gelbe Krystalle ¹⁾ angewachsen. Nachdem die letzteren durch Erwärmen wieder zerstört waren, wurde der Rückstand auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos war, und gewogen. Er wog 3,54 Grm. und bestand aus Kalkhydrat mit sehr geringen Mengen von Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk. In der gelben Lösung liefs sich durch Mangansulfatlösung grofse Mengen von Calciumsulfhydrat nachweisen.

2. 9 Grm. Schwefelcalcium und 8 Grm. Schwefel (d. i. in Aeq. wie 1:2) wurden, wie oben, behandelt und die Lösung auf etwa 300 CC. eingedampft. Der Geruch nach Schwefelwasserstoff trat auch hier, wiewohl schwächer, als beim vorigen auf. Die Flüssigkeit war intensiver gefärbt und enthielt, durch Mangansulfatlösung geprüft, ebenfalls Sulfhydrat, aber weniger, wie die vorige. Es entstanden dieselben Krystalle, wie unter 1. Der Rückstand, dieselben Bestandtheile wie der vorige enthaltend, wog 1,44 Grm.

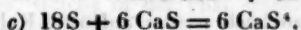
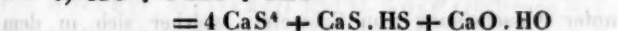
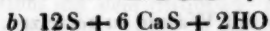
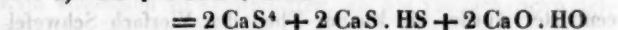
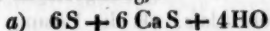
3. 9 Grm. Schwefelcalcium und 12 Grm. Schwefel (1 Aeq. CaS auf 3 Aeq. S) wurden ebenso behandelt und auf 250 CC. concentrirt. Anfangs rochen die Wasserdämpfe nur nach Schwefel ²⁾, bei gröfserer Concentration aber trat

1) Diese Krystalle sind die unter c) beschriebene Verbindung.

2) Es ist unzweifelhaft, dafs mit den Wasserdämpfen Schwefel verflüchtigt wird, selbst aus seinen Verbindungen in Polysulfureten. Die Be-

der Geruch nach Schwefelwasserstoff, doch immer nur schwach, ein. Es liefsen sich keine Krystalle, wie bei den vorigen Versuchen, bemerken. Der grünliche Rückstand war nur gering, die Flüssigkeit noch intensiver gefärbt als bei Versuch 2. Der Rückstand wog 0,125 Grm., gegläht 0,10 Grm. In der Lösung liefsen sich nur Spuren von Sulfhydrat nachweisen.

Die bei obigen Versuchen gefundenen Zahlen sowie das sonstige Verhalten zeigen, dafs bei der Einwirkung des Wassers auf die oben näher bezeichneten Gemische von Schwefelcalcium und Schwefel Prozesse nach folgendem Schema vor sich gehen (ich bringe der Uebersichtlichkeit wegen bei allen drei Formeln gleiche Mengen Schwefelcalcium in Rechnung):



Es mufs wiegen:

der Rückstand

Berechnet: aus a) 3,09 Grm. aus b) 1,54 Grm. aus c) 0 Grm.

Gefunden: bei 1) 3,54 Grm. bei 2) 1,44 Grm. bei 3) 0,10 Grm.

Dafs diese Differenzen zwischen den theoretisch geforderten und den durch den Versuch gefundenen Zahlen stattfinden, läfst sich theils aus den Verunreinigungen, welche die Substanzen immerhin noch enthielten, theils aus anderweitigen in der Operation begründeten Umständen erklären. Dafs bei 1) fast $\frac{1}{2}$ Grm. zuviel gefunden wurde, mag einerseits darin liegen, dafs auf einen Theil des Schwefelcalciums das Wasser noch nicht gewirkt haben mochte, andererseits daran, dafs in Folge der Concentrirung der Lö-

treffenden Dämpfe haben einen Geruch, welcher weder dem von Schwefelwasserstoff noch dem Wasserstoffpolysulfid gleicht, wohl aber demjenigen, welchen die Dämpfe des in Glasröhrchen kochenden Schwefels haben. Auch wirken solche nach Schwefel riechenden Dämpfe nicht auf Bleizuckerpapier.

sung aus dem gelösten Sulfhydrat in der Kochhitze Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, wodurch Schwefelcalcium entstanden ist, welches sich mit Wasser wieder in Sulfhydrat und Oxydhydrat zerlegt hat; letzteres hat dann den unlöslichen Rückstand vermehrt.

Dafs trotz dieser Gründe bei Versuch 2) etwa 0,1 Grm. zu wenig Rückstand gefunden ist, findet seine Erklärung darin, dafs die vom Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit verhältnismäfsig bedeutend verdünnter war, als die vorige, und daher theils etwas von dem Kalkhydrat aufgelöst enthielt, theils der Zersetzung des Sulfhydrats weniger günstig war.

Dafs endlich im Versuch 3) 0,10 Grm. Rückstand erhalten wurden, liegt sicherlich in der geringen Unreinheit der angewandten Substanzen. Auch mag ein geringer Theil des Rückstandes daher rühren, dafs, als die Lösung concentrirter wurde, ein kleiner Theil des Vierfach-Schwefelcalciums angefangen hat, sich mit Wasser zu zersetzen, d. i. unter Ausscheidung von Schwefel, welcher sich in dem Vierfach-Schwefelcalcium sogleich wieder auflöste, Kalkhydrat und Sulfhydrat zu bilden; ersteres schied sich aus, letzteres konnte in der That in geringen Mengen in der Lösung nachgewiesen werden; auch deutet das, wenn auch nur geringe, Auftreten des Schwefelwasserstoffgeruches beim Kochen der concentrirteren Lösung auf eine Anwesenheit, resp. Zersetzung von Sulfhydrat hin.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, *dafs das Calcium mit weniger als vier Aequivalenten Schwefel in Lösung nicht existiren kann.* Werden weniger als 3 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Schwefelcalcium in Wasser in Berührung gebracht, so bringt der Schwefel nur soviel Schwefelcalcium in Lösung, als nothwendig ist, um Vierfach-Schwefelcalcium zu bilden, der andere Theil des Schwefelcalciums aber verhält sich indifferent gegen den Schwefel, aber nicht gegen das Wasser, mit welchem es sich in der von H. Rose angegebenen Weise in Oxydhydrat und Sulfhydrat zersetzt; ersteres scheidet sich zum grössten Theil fest aus, letzteres befindet sich neben dem Tetrasulfuret in Lösung.

Zugleich ist hierdurch die Analogie der Verbindungen des Schwefels und des Calciums mit denen des Strontiums und Bariums außer Zweifel gestellt, und bewiesen, daß es das Tetrasulfuret ist, welches vom Calcium auf nassem Wege zu erzeugen ist. Dieses Vierfach-Schwefelcalcium löst, wie die entsprechenden Verbindungen des Strontiums und Bariums, noch 1 Aeq. Schwefel auf (Berz.), in der Hitze noch mehr, als 1 Aeq.

Leider ist es, wie oben schon angedeutet, nicht möglich aus den Lösungen des Vierfach-Schwefelcalciums krystallisirte Verbindungen zu erhalten, da sich bei größerer Concentration das Sulfuret mit dem Wasser zersetzt unter Schwefelwasserstoffentwicklung und gleichzeitiger Abscheidung von Kalkhydrat und Schwefel. Dagegen zeigt das Calciumtetrasulfuret eine noch größere Neigung mit dem Kalk zusammen zu krystallisiren, als das Vierfach-Schwefelstrontium mit dem Strontian, und ich komme jetzt zu den von Buchner, Herschell und H. Rose erhaltenen Krystallen, welche in der That solche Doppelverbindungen von Tetrasulfuret und Kalk sind. Diese Krystalle sind zweierlei Art und ich werde nach ihren Entdeckern die einen Herschell's, die anderen Buchner's Krystalle nennen.

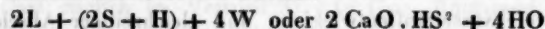
b) Herschell's Krystalle. Herschell giebt an ¹⁾, daß, wenn man drei Theile Kalk (gebrannten) und ein Theil Schwefel mit zwanzig Theilen Wasser eine Stunde lang kocht und mit dem Unlöslichen zusammen erkalten läßt, nach einigen Tagen orangerothe, nadelförmige Krystalle innerhalb des Bodensatzes und auf demselben entstehen. Er analysirte dieselben, von denen er übrigens angiebt, daß er sie nicht vollkommen rein hat erhalten können, auf die Weise, daß er sie durch Salzsäure zersetzte, das durch Erhitzen ausgetriebene Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber auffing und dessen Volumen bestimmte und den ausgeschiedenen freien Schwefel so wie den ausgefällten Kalk als Carbonat wog.

1) *The Edinb. philos. Journ.* I. 8.

Er erhielt auf diese Weise folgende Zahlen (S_a bezeichnet den im Schwefelwasserstoff vorhandenen, S_s den ausgeschiedenen freien Schwefel):

	I	II	III	Mittel
	Proc.	Proc.	Proc.	
Ca O	42,88	—	—	42,88
S_a	—	9,57	8,99	9,28
S	—	16,39	—	16,39
HO (aus dem Rest)	—	—	—	30,82
H (an S_a gebunden)	—	0,64	0,62	0,63
				<u>100,00</u>

Hieraus leitete er die Formel:



her. In 100 Theilen sind:

	Berechnet	Gefunden
Ca O	45,04	42,88
HS^3	26,21	26,30
HO	28,75	30,82
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Trotzdem diese gegenübergestellten Zahlen eine genügende Uebereinstimmung zeigen, so genügt ein Blick auf das Verhältniß des in Analyse II gefundenen S_a zu S_s , welches nahezu $= 1:2$ ist, um die von Herschell vorgeschlagene Formel in Frage zu stellen. Abgesehen davon, daß die Schwefelwasserstoffbestimmung in II und III in Folge von in der Operation begründeten Umständen (z. B. ist jedenfalls eine wesentliche Menge atmosphärischer Luft mitgemessen) entschieden zu hoch gefunden ist, so müßte nach diesen Analysen offenbar HS^3 und nicht HS^2 in der Substanz seyn. Dieser Widerspruch reicht allein schon hin, um eine Revision dieses Körpers zu rechtfertigen.

Da nach der Methode von Herschell diese Krystalle nur höchst schwierig und in sehr geringer Menge rein zu erhalten sind, so versuchte ich sie auf andere Weise darzustellen. Es gelang mir indessen nicht, sie anders als Herschell zu erhalten. Doch modificirte ich die Methode insofern, als ich, statt die Verbindung auf dem Kalk, mit

dem ursprünglich gekocht war, anwachsen zu lassen, die durch Kochen entstandene Lösung möglichst heiss filtrirte und dieses Filtrat auf Kalkhydrat (am besten aus gebranntem Marmor) stehen liess. Ausserdem wandte ich immer so grosse Mengen (12 bis 16 Pfd. Wasser auf die entsprechenden Antheile Kalk und Schwefel) an, als mir nur möglich war. Es gelang mir hierdurch bei jeder Operation wenigstens so viel vollkommen reine Substanz zu erhalten, als zu einer Analyse nothwendig war. Die auf dem festen Bodensatz freistehenden Krystallnadeln wurden, nachdem die Flüssigkeit abgossen war, sehr sorgfältig gesammelt, mit kaltem Wasser etwas abgespült und schnell im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. So erhielt ich die Verbindung sehr rein und ziemlich haltbar.

Ich machte folgende Analysen:

I. 0,8903 Grm. wurden in Wasser mit Chlor oxydirt. Der ausgeschiedene Gyps wurde durch Zusatz von Wasser gelöst. 0,013 Grm. S blieben unangegriffen zurück. Der Kalk wurde sodann durch oxalsaures Ammoniak gefällt und als kaustischer Kalk = 0,361 Grm. gewogen. Der durch Chlorbarium aus der filtrirten Flüssigkeit gefällte schwefelsaure Baryt wurde filtrirt, getrocknet, stark geglüht, mit salzsaurem Wasser noch einmal ausgewaschen und dann gewogen ¹⁾. Er wog 1,401 Grm.

II. 0,3774 Grm. ebenso behandelt gaben 0,155 Grm. Ca O. Die Schwefelbestimmung missglückte.

III. 0,7315 Grm. wurden in einem Kolben mit Salzsäure zersetzt, der Schwefelwasserstoff in einem durch Kalilauge gewaschenen Wasserstoffstrom in vorgelegte Lösung von essigsaurem Bleioxyd geführt und die letzten Theile desselben durch Erhitzen bis nahe zum Kochpunkt übergetrieben. Der ausgeschiedene, freie Schwefel wog 0,118

1) Diese Vorsichtsmaassregeln sind nach H. Rose's neusten Untersuchungen nothwendig. Besonders aus oxalsäurehaltigen Flüssigkeiten reist der schwefelsaure Baryt sehr viel oxalsäuren neben salzsaurem mit nieder. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass ich bei allen Schwefelsäurebestimmungen diese Vorsichtsmaassregeln beobachtet habe.

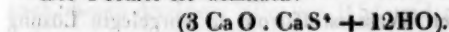
Grm., das Schwefelblei 0,308 Grm., worin 0,0412 Grm. Schwefel sind. Aus der vom ausgeschiedenen, freien Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der kaustische Kalk wog 0,302 Grm.

Nach dieser Analyse verhält sich der im Schwefelwasserstoff vorhandene Schwefel zu dem durch Salzsäure frei ausgeschiedenen, wie 1 : 2,87 oder wie 1 : 3. Es ist also in der Substanz *Tetrasulfuret* vorhanden. Berücksichtigt man, was entschieden der Fall ist, dafs mit dem gewöhnlichen Schwefelwasserstoff etwas Wasserstoffpolysulfid mit übergerissen wird, so ist es erklärlich, dafs von dem freien Schwefel ein etwas zu geringes Gewicht gefunden ist, während das Gewicht des Schwefelbleis dadurch erhöht ist. Da dieser beim Schwefelblei befindliche Schwefel nicht als solcher, sondern als Schwefelblei in Rechnung gestellt ist, so folgt, dafs überhaupt ein Verlust an Schwefel hier statthat, wie denn auch in der That weniger gefunden ist, als in Analyse I, und als die theoretische Berechnung (s. u.) erfordert.

In 100 Theilen sind:

			Gefunden				
			Berechnet	Mittel	I	II	III
Ca	4 = 80	29,35	29,20	28,84	29,41	29,35	
S	4 = 64	23,19	22,41	23,06	—	21,76	
HO	12 = 108	39,13	—	—	—	—	
O	3 = 24	8,33	—	—	—	—	
		276	100,00				

Die Formel ist demnach:



Die Analyse III hat es aufser Zweifel gestellt, dafs in den Krystallen *Tetrasulfuret* und nicht *Disulfuret* ist. Die Analysen Herschell's stimmen mit den meinigen, so weit seine Methoden genaue Bestimmungen zulassen, auch so ziemlich überein, indem er 30,62 Proc. Ca fand, während ich im Mittel 29,2 Proc. erhielt; der durch Säure frei ausgeschiedene Schwefel betrug bei ihm 16,39 Proc., bei mir 16,43 Proc. Dafs er freilich, während ich 5,63 Proc. im

Schwefelwasserstoff vorhandenen Schwefel fand, im Mittel 9,28 Proc. erhielt, liegt jedenfalls an der Unvollkommenheit der von ihm angewandten Methode. Dafs das Polysulfuret in dieser Verbindung Tetrasulfuret ist, macht auch schon die früher unbekannte Thatsache wahrscheinlich, dafs das Tetrasulfuret die ausgezeichnetste höhere Schwefelungsstufe der Erdalkalimetalle ist.

Ueber die möglichst beste Darstellung der Herschell'schen Krystalle habe ich schon berichtet. Es ist noch hinzuzufügen, dafs die Mutterlauge, die von ihnen abgegossen ist, wieder zur Darstellung neuer verwandt werden kann, indem sie einige Zeit mit Kalkhydrat, am besten aus gebranntem Marmor, gekocht und auf demselben in einem verschlossenen Gefäfs stehen gelassen wird. Wenn übrigens Herschell angiebt, dafs an der Stelle von Kalkhydrat ein beliebiger pulverförmiger Körper angewandt werden kann, so ist diefs zu berichtigen, indem die Krystalle nur auf Kalkhydrat anwachsen.

Diefs Oxytetrasulfuret entsteht dann, wenn eine Lösung von Vierfach-Schwefelcalcium mit Kalk zusammenkommt, indessen nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von unterschwefligsaurem Kalk. Wie die Gegenwart dieses letzteren Salzes hier wirkt, ist schwer zu sagen; aber es ist thatsächlich, dafs dieses Oxytetrasulfuret zu seiner Bildung die Anwesenheit des unterschwefligsauren Kalks bedarf, während das im Folgenden zu beschreibende, von der Zusammensetzung $4\text{CaO} \cdot \text{CaS}^4 + 18\text{HO}$, statt dessen Calciumsulfhydrat haben zu müssen scheint.

Herschell giebt an, dafs sich diese Verbindung in Wasser, wenn auch nur spärlich, löse, in heifsem reichlicher. Diefs ist falsch. Wasser zersetzt die Krystalle, indem es das Tetrasulfuret auszieht und farbloses Kalkhydrat zurückläfst. Absoluter Alkohol löst Nichts. Im Glaskölbehen erhitzt, entweicht Wasser, Schwefelwasserstoff und Wasser. Zurück bleibt eine weifse, aus Schwefelcalcium, kaustischem, schwefelsaurem und wahrscheinlich schwef-

lignsaurem Kalk bestehende Masse. Wasser und Schwefelwasserstoff entweichen schon bei 100° und darunter.

Der wässrige Auszug zeigt auf Zusatz von Mangansulfat keine Schwefelwasserstoffentwicklung. Eine salzsaure Lösung von arseniger Säure giebt einen gelben Niederschlag, ohne dafs sich, auch beim Erhitzen, schweflige Säure entwickelt.

Was die sonstigen Eigenschaften dieser Verbindung, so weit sie im Vorstehenden nicht berichtet sind, anlangt, so ist auf die Arbeit von Herschell hinzuweisen. Eine Messung liefsen die nur unvollkommen ausgebildeten Krystalle nicht zu.

c) Buchner's Krystalle.

Buchner ¹⁾ erhielt diese Verbindung, als er in einer Entbindungsflasche sogenannten (aus 1 Theil Schwefel und 2 Theilen Kalk durch Glühen erhaltenen) Schwefelkalk mit (jedenfalls zur Zersetzung unzureichender) Essigsäure übergofs und als die Gasentwicklung nachliefs, die Flüssigkeit in dem verstopften Gefäfs ruhig mehrere Wochen stehen liefs. Buchholz und Brandes ²⁾ bekamen sie auf dieselbe Weise, nur dafs sie anstatt Essigsäure Salzsäure anwandten. Sie analysirten dieselben indessen nach ungenauen Methoden, und fanden darin 42,45 Proc. CaO, 14,93 Proc. S, 6,62 Proc. HS und 34,23 Proc. HO. H. Rose ³⁾ beobachtete, als er eine Calciumsulfhydrat enthaltende Lösung immer weiter eindampfte, wobei sie durch Einwirkung der Luft auf den Schwefelwasserstoff immer gelber wurde, spiefsartige, goldgelbe Krystalle, worin er im Mittel 28,00 Proc. Ca und 18,86 Proc. S fand und sie demnach für eine Verbindung von der Formel $(5 \text{ CaO} + \text{CaS} + 20 \text{ HO})$ erklärte. Seite 74 habe ich gelbe, nadelförmige Krystalle erwähnt, welche entstanden waren, als Schwefelcalcium mit weniger als drei Aequivalente Schwefel, und Wasser

1) Schweigger, Journ. für Chem. u. Phys. XVI, 397.

2) Ibid. XXII, 43.

3) Pogg. Ann. LV, 433.

gekocht wurde, und auf dem festen Kalkhydrat enthaltenen Rückstand aufgewachsen waren. Alle diese auf verschiedenen Wegen erhaltenen Krystalle sind ein und dieselbe Verbindung.

Es gelang mir, trotz häufiger Versuche, freilich nicht nach der Methode von Buchner oder Buchholz und Brandes diese Krystallnadeln in derjenigen Reinheit zu erhalten, daß sie hätten analysirt werden können; sie entstanden immer nur innerhalb des Bodensatzes, von dem sie nicht zu reinigen waren. Aber ich werde nachher Gründe für ihre Identität mit den nach den anderen Methoden erhaltenen Krystallen anführen.

Ich stellte zunächst die Verbindung dar, indem ich im Wesentlichen der Methode von H. Rose folgte. Durch eine große Menge Kalkmilch wurde mehrere Tage ein starker Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, filtrirt und die Flüssigkeit nicht ganz fest abgeschlossen von der Luft hingestellt. Nachdem sich nach länger als einem halben Jahre nichts daraus abgesetzt hatte (ich hatte einmal zufällig durch bloßes Stehen einige wenige sehr schön ausgebildete Krystalle erhalten), wurde die gelbgewordene Flüssigkeit in einem Kolben bis auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volums abgedampft, wobei sich viel Schwefelwasserstoff entwickelte und Kalkhydrat abschied. Sodann wurde sie unfiltrirt einige Wochen in einem kühlen Raum hingestellt. Nun war eine große Menge orangegelber prismatischer Krystalle angeschossen, besonders auf dem Kalkhydrat, letztere leider so, daß nur ein kleiner Theil ohne Verunreinigung zu gewinnen war. Von ihnen wurden folgende Analysen gemacht.

I. 0,4745 Grm. wurden in Wasser mit Chlor behandelt, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt und als kaustischer Kalk = 0,201 Grm. gewogen; der sodann gefällte schwefelsaure Baryt wog 0,6135 Grm.

II. 0,5417 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse verwandt. Das in der Chlorcalciumröhre angesammelte Wasser wog 0,244 Grm.

Aus der, von obigen Krystallen abgegossenen, in einem verschlossenen Kolben in einem kühlen Raum hingestellten, Flüssigkeit schieden sich nach einigen Wochen eine große Menge orangegelber, länglich blättriger Krystalle aus, welche, da sie einen etwas anderen Habitus, als die vorigen zeigten, von Neuem analysirt wurden.

III. In 0,7035 Grm., durch Chlor oxydirt, wurden 0,266 Grm. CaO und 0,832 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ gefunden.

IV. 0,9515 Grm. ebenso behandelt ergaben 0,375 Grm. CaO und 1,171 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$.

V. In 0,678 Grm. wurden nach Art der Elementaranalyse 0,3085 Grm. HO gefunden.

VI. 1,860 Grm. wurden in einem Kolben mit Salzsäure zersetzt, der Schwefelwasserstoff in einem durch Kalilauge gewaschenen Wasserstoffstrom in vorgelegte Lösung von kohlensaurem Natron geführt und die letzten Theile desselben durch Erhitzen bis nahe zum Kochpunkt übergetrieben. Der ausgeschiedene freie Schwefel wog 0,2357 Grm. Die Lösung von kohlensaurem Natron, welche den Schwefelwasserstoff absorbirt hatte, wurde mit Chlor bis zur völligen Oxydation des Schwefels behandelt. Aus ihr wurde durch Chlorbarium 0,6138 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,0843$ Grm. Schwefel erhalten.

Nach dieser Analyse verhält sich der im Schwefelwasserstoff vorhandene Schwefel zu dem ausgeschiedenen freien $= 1 : 2,80$. Berücksichtigt man, daß der erstere verhältnißmäßig etwas zu hoch gefunden seyn muß (weil einerseits etwas Wasserstoffpolysulfid mit übergetrieben ist und andererseits der schwefelsaure Baryt trotz der angewandten Vorsichtsmaßregeln, wie H. Rose festgestellt hat, noch Verunreinigungen enthält), so ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß in den Krystallen *Tetrasulfuret* ist.

In 100 Theilen sind:

Ca
S
HO
O

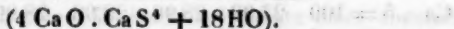
das l
stufe
türlich
Schw
sow
reich
wie

A
fach
stalle
Tetr
mit
V
ten
Men
mit
Stun
schlo
Bode
gesa

V
0,74
V
Ca O

			Gefunden						
		Ber.	Mittel	I	II	III	IV	V	VI
Ca	5 = 100	27,93	28,47	30,26	—	27,01	28,15	—	—
S	4 = 64	17,88	16,99	17,75	—	16,10	16,89	—	17,20
HO	18 = 162	45,25	45,27	—	45,04	—	—	45,50	—
O	4 = 32	8,94	—	—	—	—	—	—	—
		358	100,00						

Die Krystalle haben demnach die Formel:



Da zu der Zeit, als H. Rose diese Krystalle analysirte, das Pentasulfuret für die vorzüglichste höhere Schwefelungsstufe der Metalle der alkalischen Erden galt, so war es natürlich, daß von ihm in dieser Doppelverbindung Fünffach-Schwefelcalcium angenommen wurde. In der That stimmen sowohl die von ihm, wie von mir gefundenen Zahlen hinreichend genau zu der Formel $(5 \text{ CaO} \cdot \text{CaS}^5 + 20 \text{HO})$, wie folgendes Schema zeigt.

	Berechnet	H. Rose	Schöne
Ca	28,57	28,00	27,93
S	19,05	18,83	16,99

Analyse VI stellt es indessen außer Zweifel, daß Vierfach- und nicht Fünffach-Schwefelcalcium in diesen Krystallen seyn muß, was, seitdem ich gezeigt habe, daß das Tetrasulfuret das Hauptpolysulfuret der Erdalkalimetalle ist, mit einiger Sicherheit im Voraus zu vermuthen war.

Von den auf S. 74 in den Versuchen 1 und 2 erwähnten nadelförmigen, gelben Krystallen stellte ich mir größere Mengen dar, indem ich 2 Theile reines Schwefelcalcium mit 1 Theil Schwefel und 20 Theilen Wasser eine halbe Stunde kochte und die ganze Masse unfiltrirt in einem verschlossenen Kolben drei Tage stehen liefs. Die auf dem Bodensatz aufgewachsenen Krystallnadeln wurden sorgfältig gesammelt, gewaschen, getrocknet und analysirt.

VII. 1,8273 Grm. in Wasser mit Chlor oxydirt gaben 0,7415 Grm. CaO und 2,206 Grm. BaO . SO³.

VIII. 0,496 Grm. gaben ebenso behandelt 0,2013 Grm. CaO; die Schwefelbestimmung mißglückte.

IX. In 0,403 Grm. wurden nach Art der Elementaranalyse 0,1777 Grm. HO gefunden.

X. 0,695 Grm. gaben auf dieselbe Weise 0,3054 Grm. HO.

In 100 Theilen sind:

		Gefunden					
		Berechnet	Mittel	VII	VIII	IX	X
Ca	5 = 100	27,93	28,98	28,98	28,99	—	—
S	4 = 64	17,88	16,57	16,57	—	—	—
HO	18 = 162	45,25	44,02	—	—	44,09	43,94
O	4 = 32	8,94	—	—	—	—	—
		358	100,00				

Dafs der Kalkgehalt etwas zu hoch, derjenige des Schwefels und Wassers aber zu niedrig gefunden ist, findet seine Erklärung darin, dafs trotz der sorgfältigen Reinigung die Krystalle noch etwas von Kalkhydrat, auf dem sie aufgewachsen waren, verunreinigt waren.

Diese Krystalle haben also ebenfalls die Formel:



Während bei der Bildung der Herschell'schen Krystalle die Gegenwart von unterschwefligsaurem Kalk nothwendig erschien, so entstehen aller Wahrscheinlichkeit nach die in Rede stehenden nur, wenn Vierfach-Schwefelcalcium mit Kalkhydrat bei Gegenwart von Calciumsulfhydrat zusammentrifft. Sowohl bei der von H. Rose befolgten, wie der von mir angegebenen Methode ist Calciumsulfhydrat in der Flüssigkeit, in der die Krystalle entstehen, zugegen. Wenn es richtig ist, dafs das Sulfhydrat die Bildung der Verbindung $(4 \text{ CaO} \cdot \text{CaS}^4 + 18 \text{HO})$ bedingt, so sind die Krystalle, die von Buchner und später von Buchholz und Brandes erhalten sind, ebenfalls $(4 \text{ CaO} \cdot \text{CaS}^4 + 18 \text{HO})$. Denn auch bei ihrer Methode befand sich in der Flüssigkeit Calciumsulfhydrat, freilich neben (aus dem sogenannten Schwefelkalk herrührenden) schwefelsaurem Kalk und Chlorcalcium (resp. essigsauerm Kalk)¹⁾. Sollten indessen hinsichtlich der Identität der Buchner'schen Kry-

1) Diese Salze haben indessen wohl keinen Einfluss.

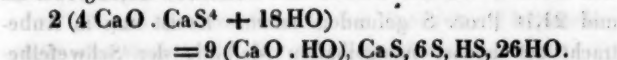
stalle mit den von H. Rose und mir dargestellten noch Zweifel herrschen, so ist die Analyse von Buchholz und Brandes, die an sich freilich werthlos ist, doch immerhin im Stande, dieselben zu heben. Die letzteren beiden Chemiker fanden das Gewicht des Schwefelwasserstoffs, welcher durch Salzsäure aus dieser Verbindung entwickelt wird, dadurch, daß sie den Verlust bestimmten, welchen eine gewogene Lösung dieser Krystalle auf Zusatz einer ebenfalls gewogenen Menge Salzsäure erlitt. Wiewohl sie den in der Flüssigkeit noch aufgelösten Schwefelwasserstoff nach ungefährender Schätzung mit in Rechnung zogen, so ist doch klar, daß nach dieser Methode sehr ungenaue Resultate erhalten seyn müssen; es muß jedenfalls ein bei weitem zu großer Gehalt an Schwefelwasserstoff gefunden seyn. Sie fanden so 6,62 Proc. dieses Gases durch Salzsäure entwickelt; außerdem hatten sich 14,93 Proc. Schwefel bei der Zersetzung frei ausgeschieden. Der nach besserer Methode gefundene Kalkgehalt betrug 42,45 Proc. Es berechnet sich hieraus, daß Buchholz und Brandes 30,32 Proc. Ca und 21,16 Proc. S gefunden haben. Es ist nun in Anbetracht der höchst mangelhaften Methode der Schwefelbestimmung wohl gerechtfertigt, anzunehmen, daß hier über 3 Proc. Schwefel zuviel gefunden sind, und es dürfte nach diesen Erwägungen nichts entgegenstehen, den Buchner'schen Krystallen die Formel $(4 \text{ CaO} \cdot \text{CaS}^4 + 18\text{HO})$ ebenfalls zuzuschreiben. Leider waren die von mir analysirten Krystalle nicht zur krystallographischen Messung geeignet, ich würde sonst sicherlich eine Form, welche mit der von Bernhardt für die Buchner'schen Krystalle gefundenen übereinstimmte, erhalten und somit ein weiteres Argument für meine Behauptung gehabt haben.

Die Buchner'schen Krystalle von der Zusammensetzung $(4 \text{ CaO} \cdot \text{CaS}^4 + 18\text{HO})$ entstehen also, wenn Calciumtetrasulfuret ¹⁾ mit Kalkhydrat bei Gegenwart von Cal-

1) Dieses Tetrasulfuret entsteht bei den angeführten Darstellungsmethoden (ausgenommen die von mir angegebene) immer durch Einwirkung der Luft auf das Sulfhydrat.

ciumsulfhydrat zusammenkommt. Wie das Sulfhydrat hier wirkt, dürfte nicht weniger schwierig zu erklären seyn, wie der Einfluss des unterschwefligsauren Kalks bei der Bildung der Herschell'schen Krystalle.

Die Buchner'schen Krystalle halten sich nicht lange, selbst wenn sie von der Atmosphäre abgeschlossen sind; sie färben sich mit der Zeit immer heller und werden zuletzt weifs. Sie entlassen bei 100° C. und darunter Wasser und bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff. Nach einer ungefähren Bestimmung verlieren sie bei 100° beinahe drei Viertel von ihrem Wassergehalt und etwa die Hälfte von dem Schwefelwasserstoff, der durch Säuren aus ihnen entwickelt wird. Diefs läfst darauf schliessen, dafs bei einer Temperaturerhöhung bis zu 100° C. das Sulfuret sich mit dem Krystallwasser in Oxydhydrat und Sulfhydrat unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt; das Sulfhydrat entlässt seinen Schwefelwasserstoff und es bleibt ein Gemenge von Kalkhydrat, Schwefelcalcium und Schwefel zurück, etwa nach folgendem Schema:



Stärker erhitzt entwickeln sie noch Wasser und Schwefelwasserstoff, so wie Schwefel. Uebrigens geht auch schon bei 100° eine verhältnifsmäfsig nicht unbedeutende Menge Schwefel mit fort.

Gegen Wasser, Alkohol und im Uebrigen verhalten sich diese Krystalle, wie die Herschell'schen. Hinsichtlich der Krystallform ist auf die Abhandlung von Buchholz und Brandes ¹⁾ zu verweisen.

Es sind Untersuchungen über die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien eingeleitet. So weit bis jetzt ermittelt ist, ist auch bei ihnen das Tetrasulfuret die vorherrschende auf nassem Wege darstellbare höhere Schwefelungsstufe. Das Natrium bildet z. B. ein krystallisirtes Tetrasulfuret, welches eine auffallende Aehnlich-

1) Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. XXII. 43.

keit in seinem Verhalten mit dem des Strontiums zeigt. Ich behalte mir vor, die Resultate dieser Untersuchungen nach ihrer völligen Beendigung zu veröffentlichen.

V. Ueber die Entstehung des Hagels; von Friedrich Mohr.

Die Bildung des Hagels war von jeher ein Gegenstand der Verwunderung nicht nur für Naturforscher, sondern für jeden denkenden Menschen. Die sonderbare Erscheinung, daß in heißen Gegenden in der wärmsten Jahreszeit Eismassen von 18 bis 26 Loth Schwere aus der Luft zur Erde herabfielen, liefs sich nicht ohne weiteres begreifen und erklären. Es entstanden denn auch Versuche zu solchen Erklärungen, welche die bedeutendsten Namen zu Urhebern hatten.

Die erste in den Annalen der Wissenschaft registrirte Theorie stammt von Volta her. Er meinte, daß die Sonnenstrahlen an der obern Gränze der dichten Wolke fast vollständig absorbirt würden, was eine rasche Verdunstung zur Folge haben müsse, namentlich wenn die Luft über den Wolken sehr trocken sey; durch die Verdunstung solle so viel Wärme gebunden werden, daß das Wasser in den tieferen Wolkenschichten gefriere. Offenbar enthält diese Erklärung einen logischen Fehler; wenn Wärme die Ursache der Verdunstung seyn soll, so kann nicht Kälte die Folge derselben seyn. Wird Wärme gebunden, so ist es die hinzugetretene Sonnenwärme, und es bliebe dann die übrige Temperatur, wie sie vorher war. Das Anwachsen der Hagelkörner zu bedeutenden Massen erklärt Volta mit dem öfteren Hin- und Hergeworfenwerden zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Wolkenschichten. Fällt der erste Grund der Kältebildung weg,

so hat die zweite Ansicht keine Bedeutung mehr. Zudem ist es unbegreiflich, wie so schwere Massen von einfacher elektrischer Anziehung sollten getragen werden können. Alle uns zugänglichen Versuche mit Reibungselektricität sprechen dagegen.

Eine andere Erklärung von Fr. Vogel in Frankfurt a. M. (s. Müller's kosmische Physik, 2. Aufl. S. 466) nimmt an, daß der Bläschendampf, welcher die Wolken bildet, weit unter den Schmelzpunkt des Eises erkalten könne, ohne daß ein Erstarren eintrete. Wenn nun aus einer höheren Wolkenschicht Graupelkörner durch eine in diesem Zustande befindliche Wolke herabfallen, so muß sich auf ihnen Wasser niederschlagen, welches augenblicklich erstarrt. Diese Erklärung nimmt die Graupelkörner, die doch nur eine andere Form des Hagels sind, als gegeben an, und würde höchstens das Wachsen derselben, aber nicht ihre Entstehung erklären.

Leopold von Buch's Theorie (Pogg. Ann. Bd. 17, S. 459) gründet sich auf das Princip vom aufsteigenden Luftstrom. Dieser meint, eine mehr oder weniger mit Feuchtigkeit gesättigte Luft würde bis zu einer beträchtlichen Höhe geführt, in welcher sie sich mit der umgebenden Luft ins Gleichgewicht zu setzen vermöge. Hier werde nun, und vielleicht schon früher, in den niedrigen Regionen, eine Quantität des in Dunstgestalt vorhandenen Wassers niedergeschlagen, welche in Tropfen herabstürzend, indem sie durch die wärmere Luftschicht hindurchfalle, verdunste, gefriere, neuen Dunst anziehe und condensire, wieder gefriere und so das Hagelkorn als einen halb aus Eis halb aus Schnee bestehenden kleinen Gletscher bilde.

Es ist wohl kaum nöthig das Unhaltbare dieser Theorie nachzuweisen. In demselben Augenblick soll Wasser verdunsten und Kälte erzeugen, dann sich wieder niederschlagen und gefrieren. Wenn Wasser aus den oberen Luftschichten nur als solches herunter kommt, so kann es doch in den unteren, die wärmer und wasserreicher sind, und die es eben passirt hat, nicht durch Verdunstung gefrieren.

Der Schlusssfehler der Volta'schen Theorie ist auch darin enthalten; aber mit sehr unglücklichen Zusätzen.

Es ist demnach bisjetzt keine Erklärung bekannt geworden, welche die Erscheinung des Hagels nur halbweg deutlich machte, und ich berufe mich dieserhalb auf Müller's kosmische Physik, deren zweite Auflage im Jahre 1861 erschienen ist, und welche zugiebt keine genügende Erklärung beibringen zu können.

Theorie des Hagels.

Die oben besprochenen Hageltheorien haben den gemeinschaftlichen Fehler, dafs sie Entstehung der Kälte, welche das Gefrieren bewirkt, erklären wollten. Alle beim Gewitter und Hagel vorkommenden Erscheinungen, wie Bewegung, Reibung, Blitz, Wasserverdichtung erzeugen Wärme, aber keine Kälte; da aber nun doch Kälte auftritt, so mufs sie aufser diesen Erscheinungen und nicht mit ihnen in Verbindung stehend vorhanden seyn. Dove sagt in seinen meteorologischen Untersuchungen, 1837, S. 6: „So lange man glaubte der Thau mache kalt, war er ein unerklärliches Phänomen. Wells kehrte den Satz um, und das Problem war gelöst.“

Nun gut, ich thue dasselbe für den Hagel, und alle Schwierigkeiten zerfallen fast von selbst. Ich erkläre nicht die Entstehung der Kälte, sie ist vorhanden; sie liegt in den oberen Schichten der Atmosphäre.

Bei der am 27. Juli 1850 von Barral und Bixio zu Paris unternommenen Luftfahrt, wurden die folgenden Beobachtungen gemacht.

Höhe des Ballons.	Beobachtete Temperatur.
2300 Par. Fufs	+ 16° Cent.
6000 „ „	+ 9 „
11250 „ „	— 0,5 „
15360 „ „	— 7 „
18990 „ „	— 10,5 „
19530 „ „	— 35 „
21060 „ „	— 39 „

Hier war also mitten im Sommer in einer Höhe von nicht ganz einer deutschen Meile, auf der anderthalbfachen Höhe des Montblanc, eine Temperatur von -39° C. wobei das Quecksilber gefriert. Allerdings ist diese Zahlenreihe höchst auffallend, wegen der ungeheuer raschen Abnahme der Wärme; allein es ist kein Grund vorhanden an der Richtigkeit zu zweifeln, da die Beobachtung eines Thermometers und eines Barometers die einfachsten und zuverlässigsten Operationen eines Physikers sind. Gay-Lussac fand am 16. Sept. 1805 auf einer Höhe von 21480 par. Fufs die Temperatur $-7,6^{\circ}$ C., also ungefähr so, wie Barral und Bixio sie auf etwa 15500 Fufs Höhe gefunden haben. Thatsache ist, dafs die Temperatur in der Höhe sehr rasch abnimmt.

Die Atmosphäre ist einzig nach dem specifischen Gewichte geschichtet, d. h. jede höhere Schicht ist specifisch leichter als eine tiefere, wegen der Compression der tieferen durch die höhere. Das Mariotte'sche Gesetz giebt dieser Erscheinung Ausdruck. Dagegen ist die Zusammensetzung der Atmosphäre, was ihren Wassergehalt betrifft, nicht überall dieselbe, und die Temperatur nimmt nach oben hin ab. Alles zusammengekommen, Sauerstoff, Stickstoff, Wasser und Wärme, so kann Ruhe in der Atmosphäre stattfinden, wenn die Schichtung nach dem specifischen Gewichte stattfindet. In diesem Falle werden die untersten Schichten die wärmsten, feuchtesten und dichtesten, die oberen die kältesten, trockensten und lockersten seyn, weil am Boden die Quelle des Wassers, das Meer, und die Quelle der Wärme, die Erde, liegt. Eine solche Schichtung in der Ruhe wird nicht auf die Dauer möglich sein, weil die Wirkung der Sonne immer Bewegung der Luft, Winde, erzeugt, welche diese Ruhe stört. Durch Vermischung der unteren wasserhaltigen und warmen Schichten mit den kälteren oberen wird zunächst die Luft bis zur Sättigung mit Wasserdampf, d. h. bis zum Thaupunkt abgekühlt, und durch fernere Abkühlung bis zum Niederschlag von Wasser aus dem gasförmigen in tropfbarflüssi-

gen Zustand. Mit der Ausscheidung von Wasser aus der Gasform ist ein neues Moment zu einer noch größeren Störung der Ruhe gegeben.

1 Grm. oder gleichbedeutend 1 Cubikcentimeter Wasser nimmt bei 100° C. und 760 Millimeter Barometerstand ein Volum von 1696 CC., oder in runder Zahl das 1700fache Volum ein. Bei jeder niedern Temperatur ist das Volum bedeutend größer, z. B. bei 0° C. 182323 hoch, bei 20° C. 58224 hoch. Der gesättigte Wasserdampf dehnt sich bei abnehmendem Druck nach dem Mariotte'schen Gesetze aus; bei zunehmendem Druck verdichtet sich ein Theil Wasser und die Dichtigkeit des Dampfes bleibt ungeändert. Bei einer Höhe, wo der Barometerstand nur mehr die Hälfte des normalen, also 380 Mllm. beträgt, hat der Wasserdampf die doppelte Ausdehnung der oben genannten Zahlen, also für 100° C. die 3400fache, für 0° die 364646fache, für 20° C. die 116448fache, diejenige Höhe, wo der Barometerstand 380 Mllm. beträgt, ist nach der bekannten Formel

$$U = 20112 (\log B - \log b) \\ = 20112 \cdot 0,30113 = 6054,3 \text{ Meter.}$$

Also auf 6054,3 Meter Höhe finden die zuletzt verzeichneten Volumina für ein Volum Wasser statt. Diese Höhe berechnet sich zu 18626 par. Fufs, und der Chimborazo wird von Humboldt zu 20148 par. Fufs angegeben. Es trifft also diese Höhe in die Wolkenregion, die höher und tiefer als der Gipfel des Chimborazo reicht. Man kann nun die Temperatur des zur Verdichtung kommenden Wasserdampfes nicht angeben, allein man sieht, dafs er bei 20° C. schon mehr als das hunderttausendfache Volum des daraus entstehenden Wassers einnimmt, und da diese Temperatur in jenen Höhen nicht erreicht wird, viel wahrscheinlicher das 200000- bis 300000fache Volum. Es mufs also mit der Verdichtung von Wasserdampf eine ganz ungeheure Raumverminderung stattfinden, so dafs ein Cubikmeter Wasserdampf zwischen 3 und 3½ Cubikcentimeter flüssiges Wasser giebt. Diese Raumverminderung oder Va-

eumbildung ist nun die eigentliche Ursache aller hier auf-
 tretenden Erscheinungen. Das Vacuum kann nur von den
 Seiten und von oben ausgefüllt werden, alle diese Schich-
 ten sind kälter, stürzen mit Bewegung in den luftverdün-
 nten Raum, bringen dort, wegen ihrer Kälte neue Wasser-
 verdichtung und Raumverminderung hervor, und sind da-
 durch die Ursache, daß wieder neue noch höhere und käl-
 tere Luftschichten herangezogen werden. Je rascher die
 Verdichtung der Wasserdämpfe durch die hineinfallende
 kalte Luft geschieht, desto mehr muß der Ersatz aus den
 senkrecht darüber liegenden Schichten genommen werden,
 und desto weniger haben die danebenliegenden Luftschich-
 ten Zeit in das Vacuum nachzurücken. Indem aber die
 kälteren Luftschichten aus dem geringeren Druck der grö-
 ßeren Höhe in tiefere Schichten der Atmosphäre angesaugt
 werden, gerathen sie unter einen höheren Druck, und wer-
 den nach dem Mariotte'schen Gesetz zusammengedrückt.
 Diefs ist der zweite Grund der so ungeheuren Gleichge-
 wichtsstörung, daß jeder Raum Luft durch die bloße Ort-
 veränderung eine große Einbuße an Volum erleidet. Es
 wird also der über der Verdichtungsstelle gebildete leere
 oder luftverdünnte Trichter größer sein, als das von ihm
 in unteren Schichten ausgefüllte Vacuum ist. Zwar wird
 die herabgezogene kalte Luft durch Compression etwas er-
 wärmt, auch hat der verdichtete Wasserdampf seine latente
 Wärme abgegeben, aber diese schwachen Wärmewirkungen
 werden reichlich von der Kälte der oberen Schichten ab-
 sorbirt, und ihre Wirkung besteht bloß darin, daß der
 Hagel nicht ganz so kalt ist, als die Luft, welche ihn ge-
 bildet hat.

Es ist einleuchtend, daß jede Hagelbildung mit Wasser-
 verdichtung anfangen muß, denn im Anfang werden die
 nächsten wenig kalten Luftschichten eingeschlürft, und diese
 werden den Wasserdampf zu abgekühltem Wasser verdich-
 ten. Indem diß Wasser herunterfällt und in den untern
 wasserreichen Luftschichten neue Wasserbildung und Raum-
 verminderung erzeugt, werden die kälteren höher liegenden

Schichten herangezogen und das bereits flüssige Wasser zum Gefrieren bringen. Wenn auch das Gewitter sogleich mit Hagel beginnt, so beweist die dichte Form der Hagelkörner, daß vorher flüssiges Wasser vorhanden war. Was kann geschehen, wenn Wasser bereits flüssig geworden ist, und es wird, nach Ausweis der Barral'schen Luftfahrt, aus einer Höhe von 19000 Fufs eine Luftschicht von -35° C. hineingewirbelt? Es gefrieren nicht nur die einzelnen Tropfen, sondern es frieren eine Menge Tropfen im Augenblick des Erstarrens an einander. Das inmitten eines Luftstroms von dieser Kälte gebildete Eis kann noch 6 bis 8 Grade unter Null erkaltet seyn, und muß beim Durchfallen durch noch wasserhaltige Schichten von aussen durch Niederschlag concentrisch wachsen. Ueberhaupt aber ist der bereits gebildete Hagel ganz einfach der feste Körper, welcher den Uebergang der Wärme aus der wasserhaltigen an die kalte wasserarme Luft vermittelt, und der durch diese Vermittlung an Masse wachsen muß. Das gefrierende Wasser wird sich am leichtesten an den bereits vorhandenen Kern seiner eignen Art anschließen, wie auch Salze aus Flüssigkeiten sich am leichtesten an ihre eignen Krystalle anlegen. Derjenige Zustand der Luft, der an der Erde den sogenannten Eisbruch in Wäldern veranlaßt, wodurch sich die Aeste und Zweige der Bäume mit Eisschaalen bekleiden, bis sie unter der Last zusammenbrechen, muß in der hagelnden Wolke immer vorhanden seyn. Die Luft wird rascher abgekühlt, ehe sie ihren ganzen Wassergehalt absetzen kann. Es ist eiskalter Wasserdampf und ein fester Körper vorhanden, an den er sich bei der zunehmenden Abkühlung anlegen kann. Demnach dürfte auch das Hagelgeräusch, was in vielen Fällen unzweifelhaft beobachtet worden, etwas wirkliches seyn, wenn es auch nicht in allen Fällen wegen zu großer Entfernung gehört wird, und die nothwendige Folge des Aneinanderschlagens der Hagelkörner unter dem Stosse der hineinbrechenden Luftschicht seyn.

Hagelbildung findet also nur dann statt, wenn eine so

bedeutende Raumverminderung eingetreten ist, daß die daneben liegenden Luftschichten nicht Zeit haben nachzurücken, und die senkrecht darüber liegenden hineingezogen werden müssen. Nur in diesem Falle sind die herantretenden Luftschichten so kalt, daß sie trotz der freiwerdenden Wärme des Wasserdampfes noch Wasser zum Gefrieren bringen können. Es bildet sich also in der hagelnden Wolke ein trichterförmiger Strudel von eiskalter Luft, gefrorenem Wasser und daneben noch flüssigem, das schraubenförmig wirbelnd zur Erde niederbraust. Daher die nothwendige Bedingung, daß der eigentliche Hagel nur eine sehr geringe Ausdehnung hat, und daß der mittelste Theil des Hagelwirbels die größten Schlossen und die größte Kälte hat. Findet die Verdichtung des Wassers auf einer größeren Ausdehnung statt, so ist die ungeheure Menge der freiwerdenden Dampfwärme hinreichend die kalte Luft zu erwärmen und den Wasserdampf als abgekühltes Wasser herunter zu schicken; es entsteht dann das gewöhnliche Gewitter, von dem der Hagel nun die einzelne Form ist, daß die eingesaugte Luft in einen ganz engen Raum geführt werde, in welchem sie ihre Kältewirkung bis zum Gefrieren des Wassers ausüben kann.

Wenn diese Ansicht über die Bildung des Hagels die richtige ist, so muß sie nicht nur sicher beobachtete Erscheinungen erklären, sondern sie muß unaufgefordert Fragen lösen, die noch gar nicht gestellt worden sind.

So ist es eine nothwendige Folge meiner Ansicht, daß ein Hagelwetter nicht still stehen kann. Wenn die Hagelbildung die Folge eingeschlürfter kalter Luft ist, so muß sie aufhören, wenn die unteren Schichten abgekühlt und ihres überflüssigen Wassergehaltes beraubt sind, da jetzt keine Raumverminderung mehr stattfinden kann. In der That ist noch kein längere Zeit dauernder stillstehender Hagelschlag beobachtet worden. Indem der Hagelschlag fortschreitet, findet er neue Nahrung seiner Thätigkeit; er tritt in warme, ihres Wasserdampfes noch nicht beraubte Luftschichten, und ein anderer Theil der darüber schwe-

benden Luftschichten wird eingesogen. In dieser Art gilt von ihm: *vires acquirit eundo*, und es ist die Erscheinung zu erklären, dafs am 13. Juli 1788 ein Hagelschlag ganz Frankreich und Holland durchzog. Man denke sich einen solchen Hageltrichter fortschreitend, so wird seine Bahn die Gestalt einer langen schmalen Spalte der Atmosphäre durchlaufen haben.

Der Hagel gehört vorzugsweise den gemäßigten Climates an. Weder im hohen Norden noch unter den Tropen findet man ihn. Die Gründe dazu sind einleuchtend. Im Norden ist die untere Luft kälter und weniger mit Wasserdampf beladen. Weder die Abkühlung, noch die Wasserbildung können ein bedeutendes Vacuum erzeugen, daher auch kein plötzliches massenhaftes Einsaugen. Der geringe Gehalt der Luft an Wasser bedingt kleinere Hagelkörner. Nach Süden nimmt die Häufigkeit und die zerstörende Wuth des Hagels zu. Der grofse Gehalt der Luft an Wasser bedingt reichliche Ausscheidungen von Wasser, entsprechendes Einschlürfen von kalter Luft und daher die ungeheuren Hagelmassen, die man in Sicilien, Südfrankreich und den Küsten des Mittelmeeres beobachtete. Kommt man noch weiter nach Süden, so nimmt der Wassergehalt und die Wärme der Luft zu, und steigt selbst bis zu bedeutenden Höhen in der Atmosphäre. Die überliegenden Luftschichten sind nicht so kalt, dagegen die untern sehr warm und feucht. Es entstehen daraus die tropischen Regengüsse und Gewitter, bei denen selbst nach der Vermischung kalter und warmer Schichten der Gefrierpunkt noch nicht erreicht wird. Die freigewordene Wärme ist hier in der noch vorhandenen Temperatur des Regens wahrzunehmen. Ohne Verdichtung von Wasserdampf würde die Abkühlung weit bedeutender und geradezu das arithmetische Mittel beider Temperaturen seyn, wenn überhaupt ohne Wasserniederschlag eine solche Vermischung möglich wäre.

Es hagelt öfter am Nachmittag als am Vormittag, weil die untere Luft Nachmittags wärmer und wasserreicher ist;

öfter am Tage als in der Nacht, aus demselben Grunde, und auch, weil mit dem Aufhören der Wärmeentwicklung auf dem Boden die unteren Schichten sich abkühlen und dann keine so große Zusammenziehung mehr gestatten. Da überhaupt die Hagelbildung auf einer Wechselwirkung zwischen warmer feuchter, und kalter trockner Luft beruht, so müssen alle Umstände die Hagelbildung begünstigen, welche diesen Unterschied recht groß werden lassen, und alles wird die Hagelbildung vermindern, welches von selbst eine allmähliche Ausgleichung bewirkt.

Ruhige schwüle Luft begünstigt, beständiges Windwehen vermindert die Bedingungen. Die furchtbarsten Hagelschläge sind nach anhaltend heißem Wetter ohne Wind eingetreten; so z. B. jener zu Maastricht am 3. August 1837 *»nach einer mehrtägigen drückenden Hitze«* (Pogg. Ann. Bd. 16 S. 383). Aus Mangel an Einsicht in die Erscheinung hat man auf die Umstände nicht geachtet, von denen man keinen Einfluss erwartete. Man wird jetzt erst die Beobachtungen vervollständigen können. Die beim Hagel auftretenden elektrischen Erscheinungen sind bloß Folgen und nicht Ursachen, und werden, wie die eigenthümliche Bewegung, beim Gewitter betrachtet werden.

»nachdem es sich schon seit mehreren Tagen sehr warm gehalten hatte, und die Wärme der Luft sehr merklich war.«

Das Gewitter.

Diese herrlichste Erscheinung in der Natur steht mit der Hagelbildung im nächsten Zusammenhang; beide sind Erscheinungen derselben Art, und nur dem Grade nach verschieden. Es giebt Gewitter mit und ohne Hagelschlag, und dies hängt allein von der Kleinigkeit ab, ob bei der Durchmischung der beiden Luftschichten der Nullpunkt erreicht wird oder nicht. Der Hagel ist immer ein Gewitter, aber nicht umgekehrt. Dieselben Umstände begünstigen und erschweren die Bildung beider. Wegen der weiteren Verbreitung auf der Erde und dem häufigeren Vorkommen widmen wir dem Gewitter eine besondere Betrachtung.

Das Gewitter lernen wir unter zwei Gestalten kennen: wir sehen es in unserer Nähe entstehen, oder wir sehen es



bereits ausgebrochen herangezogen kommen. Die Bildung des Gewitters kann nur bei ruhiger Luft stattfinden; ein arbeitendes Gewitter kann nicht stille stehen, es muß sich bewegen. Der von Dove (Meteorol. Unters. S. 228) ausgesprochene Satz: »Daher sind vom Horizont aufkommende Gewitter stärker, als im Zenith sich bildende,« ist im That-sächlichen richtig, erhält aber jetzt eine andere Deutung. Das vom Horizont aufziehende Gewitter war auch irgendwo ein im Zenith gebildetes, und der Vergleich betrifft eigentlich nur zwei verschiedene Zeitpunkte desselben Gewitters, und besagt nichts anderes als: ein ausgebrochenes Gewitter ist stärker als ein sich bildendes. Den Grund davon findet man leicht darin, daß beim ausgebrochenen Gewitter die Vacuumbildung bis auf die Erde und in den wärmsten feuchtesten Luftschichten reicht, während sie bei dem sich bildenden nur in den oberen Schichten stattfindet.

Wenn nach langer schwüler Sonnenwärme die Luft mit Feuchtigkeit angefüllt und stark erwärmt ist, treten die ersten Anzeichen eines sich bildenden Gewitters als ein dünner Flor auf, der einen Theil des Himmels überzieht. Die Veranlassung dazu dürfte wohl das Begegnen von Winden seyn, oder das wirkliche Hinaufsteigen des Wasserdampfes bis in die kalte Region. Schenkt man dieser Erscheinung ununterbrochene Aufmerksamkeit, so sieht man, wie stellenweise der Flor dichter wird und die Gestalt einer Wolke annimmt. Die ganze Erscheinung ist so eigenthümlich, daß jeder Mensch dieselbe als das erkennt, was sie ist. Die Wolke wird immer dichter und schwärzer und man erwartet jeden Augenblick den Ausbruch des Gewitters, obgleich man deutlich sehen kann, daß es noch nicht stattgefunden hat. Das Zusammenziehen des Gewitters bezeichnet den Vorgang sehr genau, denn in der That strömt von allen Seiten warme frische Luft und von oben kalte in dieselbe Stelle, und sie scheiden hier den Wassergehalt durch Abkühlung aus, der im flüssigen Zustande etwa den 200000 bis 300000sten Theil des Raumes einnimmt, welchen er in Gasform besaß. Die tiefe Schwärze der Gewitterwolke

zeigt, daß sie eine bedeutende Höhe habe, und daß die Verdichtung von Wasserdampf in einem großen cubischen Raume stattfindet. Zuströmen von kalter Luft von oben und Verdichtung von Wasser steigern sich einander in ganz ähnlicher Weise wie im feuchten Heu oder fetter Wolle die Oxydation und die Wärme. Die Entwicklung des Gewitters geht deshalb, je später, um so rascher vor sich. Der innere Theil der Gewitterwolke zeigt ein ganz gleichmäßiges Grau oder Schwarz und nur am Rande hängen eine Reihe zerrissener Wolken wie Locken herunter. Nun zuckt plötzlich ein Blitz durch die Wolke und man sieht alsbald Streifen von Regen nach der Erde hinabziehen. In diesem Augenblick setzt sich das Gewitter in Bewegung und nimmt eine bestimmte Richtung an, die ganz unabhängig vom Winde ist. Indem nun von allen Seiten warme und wasserhaltige Luft und von oben sehr kalte Luft zusammentreffen, der gebildete Regen seiner Schwere nach zur Erde eilt, entsteht eine von oben nach unten gerichtete Trombe von niederstürzendem Wasser und mitgerissener Luft, die an der Erde nach allen Seiten aus dem Gewitter stürzt. Man erkennt diesen abstürzenden Luftstrom ganz deutlich an der Gestalt der davon betroffenen Bäume. Die Pappeln beugen ihre Wipfel nieder, daß die Spitzen nach dem Erboden gerichtet sind, oft bis zum Zerbrechen der Aeste; stark belaubte Obstbäume erscheinen oben abgeplattet wie ein Tisch, dürre Blätter und Staub fliegen vom Boden in die Höhe, wie man sich Staub in die Augen bläst, wenn man senkrecht auf eine bestäubte Fläche hinabbläst.

Eigenthümliche Bewegung des Gewitters.

Es war eine der räthselhaftesten Erscheinungen die rasche Fortbewegung des Gewitters bei ruhiger Luft. Vor dem Gewitter ist schwüle Windstille, fast sprüchwörtlich geworden, nach dem Gewitter sogleich wieder Windstille, daß sich kein Blatt an den Bäumen regt. Es kann also nicht der Sturm das Gewitter gebracht haben, sondern um-

gekehrt, das Gewitter mußte den Sturm erzeugen und bringen. Unsere Theorie erklärt diese Erscheinung auf's vollkommenste. Es ist nichts leichter beweglich, als was in Luft schwebt. Ein Gewitter kann sich nur bei ruhiger Luft bilden, weil nur dabei die Verdichtung von Wasser an einem bestimmten begränzten Orte stattfinden kann. Bei bewegter Luft entsteht nur ein allgemeiner Regen. So lange das Zusammenziehen des Gewitters stattfindet, ist die Bewegung nur in der Wolkenschicht. Erst durch den Regen wird sie in die unteren Schichten hineingebracht. Die kleinste Ungleichheit in den Bedingungen der Umgebung muß eine Bewegung der so leicht schwebenden Wolke hervorbringen. Diese Ungleichheit tritt sogleich durch den Regen ein.

Wir haben gesehen, daß sich Gewitter leichter am Nachmittag als am Vormittag bilden können. Die Sonne steht im Süden oder Südwesten. Der Schatten der Wolke fällt nach Norden oder Nordosten. Diese Abkühlung der Luft durch den immer dichter werdenden Schatten der Wolke ist die nächste Veranlassung, daß die Gewitterwolke eine leichte Bewegung nach der Schattenseite annimmt. Sobald aber der Regen einmal begonnen hat, wird an dieser Seite Vacuumbildung durch Wasserverdichtung stattfinden, und indem das Gewitter über solche Theile der untern Luft hinrückt, welche bis dahin im Sonnenschein lagen, erwärmt und wasserhaltig sind, muß hier eine stärkere Vacuumbildung eintreten, und die Bewegung einen schnelleren Gang annehmen. Ist einmal dieses Stadium eingetreten, so ist eine Ruhe des Gewitters gar nicht denkbar. Vor ihm liegt warme wasserhaltige Luft, hinter ihm abgekühlte, des Wasserdampfes beraubte. Die Vacuumbildung kann also nur an der warmen Seite stattfinden, und das Gewitter muß dahin drängen. So erkennen wir jetzt, daß die sonst räthselhafte Bewegung des Gewitters in ruhiger Luft die nothwendige Folge einer nur einseitig möglichen Raumverminderung ist, und zugleich findet dadurch die Theorie ihre schönste Bestätigung. Ferner erklärt sich da-

durch die Erscheinung, daß Gewitter in verschiedenen Richtungen ziehen, ihre Bahnen durchkreuzen können, was unbegreiflich wäre, wenn die Bewegung der Luft das Gewitter brächte und nicht umgekehrt, da sich die Windesrichtung im Laufe einiger Stunden nicht mehrmals ändern kann, und überhaupt die jedesmalige Windstille nach dem Gewitter die Abwesenheit jeder allgemeinen Luftströmung beweist. Ist einmal in einem Gewitter eine Ungleichheit der Verdichtung in Bezug auf die Mittellinie entstanden, so muß es nach dieser Seite fortziehen, und daß diese Verdichtungsseite bei allen Wolken nicht in derselben Richtung der Himmelsgegenden liege, ist sehr leicht denkbar. Häufig sieht man gleichzeitig mehrere Gewitter ziehen, deren Richtung fast um einen rechten Winkel verschieden ist. Jedes hat seine eigenthümliche Bewegung. Die meisten Gewitter scheinen bei uns aus Süden und Südwesten zu kommen, weil diese Richtung durch den Schatten der Wolke in den Nachmittagen vorzugsweise bedingt wird. Die aus Osten und Norden kommenden Gewitter kühlen nicht mehr ab, als die aus Süden kommenden, weil sie nicht von Nord- und Ostwind gebracht werden, sondern diesen nur vorübergehend selbst machen.

Im Sommer 1861 beobachtete ich ein Gewitter von folgendem Verlaufe. Im Süden zog sich das Gewitter von Nachmittag 2 Uhr an zusammen und ballte sich immer höher und schwärzer. Die Vorwärtsbewegung war aber so langsam, daß es in mehreren Stunden nur etwa um 6 bis 8° am Himmel stieg. Aller Wahrscheinlichkeit nach konnte das Gewitter erst tief in der Nacht meinen Ort erreichen. Um 9 Uhr Abends stand der vordere lockige Rand des Gewitters etwa 30° hoch. Um $\frac{1}{2}$ 10 Uhr bemerkte man den ersten Blitz, und um 10 Uhr hatte es mit furchtbarem Regengufs, Blitz und Donner meinen Ort erreicht. Es hatte also vom Augenblick des Ausbrechens in einer halben Stunde einen gröfseren Weg zurückgelegt, als vorher in 5 bis 6 Stunden. Um $\frac{1}{2}$ 11 Uhr war alles vorüber, vollkommene Windstille, eine schöne sternenhelle Nacht bei ziemlicher

Abkühlung der Luft folgte. Ich habe genau beobachtet, daß der Wind aus dem Gewitter blies und nicht in daselbe. Die senkrecht herabstürzende, mit Regentropfen durchsetzte Luft zerstieb auf dem Boden nach allen Richtungen radial aus dem Gewitter.

Am 10. Mai d. J. beobachtete ich ein fernes Gewitter im Westen, was über die Gegend des Laacher Sees und der Ahr ziehen mochte. Die untergehende Sonne erleuchtete den Hintergrund, und man konnte ganz genau die Regenstrahlen sehen. Sie hatten die Gestalt des Fusses eines Leuchters, d. h. sie gingen vor und hinter dem Gewitter aus einander. Hätte der Wind das Gewitter gebracht, so mußten die hinteren Regenstrahlen unter das Gewitter eingeschlagen erscheinen, etwa wie ein schief auf den Boden gedrückter Besen. Man sieht immer die an der vorderen Seite befindlichen Regenstrahlen dem Gewitter vorausseilen, weil die Vacuumbildung in der noch warmen Luft am stärksten ist. Ebenso wird man immer von den ersten Regentropfen überrascht, ehe die Gewitterwolke den Scheitelpunkt des Beobachters erreicht hat. Am 4. Juni d. J. zog ein leichtes Gewitter über meine Gegend. Es war schon blauer Himmel im Scheitelpunkte, und dennoch regnete es noch eine Zeit lang.

Wie gefällig ist doch eine richtige Theorie, und wie widerstrebend eine falsche? Die erste kommt freiwillig entgegen, giebt ungeahnte Aufschlüsse, spricht, wenn sie gar nicht gefragt wird, und überläßt uns nur die Mühe die Resultate zu sammeln. Und die falsche macht überall Schwierigkeiten, giebt keine Antwort, wenn man sie inständigst bittet, und greint wenn man gar nichts sagt. Diese Gefälligkeit der neuen Ansicht giebt einige Gewißheit, daß sie die richtige ist. Wir haben noch eine Menge Resultate aufzulesen.

Ein Gewitter kann so wenig stillstehen, wie der Hagelschlag. Es findet seine Nahrung und die Kraft zur Bewegung in der Wärme und dem Wassergehalt der Luftschichten. Je größer die verdichtete Wassermenge, desto

größer die Vorwärtsbewegung, daher die Fürchterlichkeit der tropischen Gewitter. Die Mittheilungen über solche auf Martinique und Guadeloupe, welche Kanonen von den Lafetten und Bretter durch Bäume bliesen, sind uns fast unverständlich. Es ist aber klar, daß die mechanischen Wirkungen mit der Menge des in einer Zeit verdichteten Wassers im nächsten Zusammenhang stehn. Die Bildung eines tropischen Gewitters auf dem Meere findet oft in einer Stunde statt. Der ganze Himmel ist noch klar, schwül und ruhig, und nur an einer Stelle bemerkt man ein leichtes Wölkchen. Nun werden sogleich die Segel eingerefft und alles auf einen Sturm vorbereitet, denn das Wölkchen wächst sehr rasch und hat in kurzer Zeit den ganzen Horizont mit einer schwarzen Wolkenschicht überspannt. Es zeigen sich die ersten Blitze, wenn bereits in der Wolke Verdichtung zu Tropfen stattgefunden und nun beginnt ein Guß von Wasserfäden, wovon unsere nordische Erfahrung keine Anschauung haben kann. Das kleine Wölkchen war diejenige Stelle, wo zuerst durch Aufsteigen der heißen Luft ein Niederschlag entstand. Die damit verbundene Bewegung zog neue kalte Luft herbei und die in der Wolke stattfindende Bewegung ist die eigentliche Ursache ihrer Vergrößerung. Es entstehen nicht gleichzeitig mehrere Wolken, sondern die eine zieht die ganze Atmosphäre in ihre Thätigkeit hinein.

Die Wasserverdichtung findet auf einer der Höhe nach sehr bedeutenden Ausdehnung statt. Beobachtet man am Abend ein stark blitzendes Gewitter, so sieht man in der scheinbar gleichartigen Gewitterwolke deutliche Wolkenbildungen mit bestimmten Umrissen. Niemals zeigen zwei Blitze dicht hintereinander dieselbe Wolkenform. Die entladene Wolke blitzt sogleich nicht wieder, und ein neuer Blitz ist in einer anderen Stelle der Wolke.

Am 13. Mai d. J. zog ein Gewitter spät Abends über unsere Gegend. Die Zeit des Donners nach dem Blitz in ziemlich gleicher Stelle des Himmels wurde zu 6, 8 und 15 Sekunden gemessen. Dieser Unterschied von 9 Sekun-

den giebt allein eine Dicke der Gewitterwolke von 9270 Fufs, und gewifs waren die Blitze nicht an den äufsersten Gränzen der Wolke. Man kann sich daraus die ungeheure Menge von verdichtetem Wasser erklären, wenn der Verdichtungsheerd eine senkrechte Höhe von 10000 bis 12000 Fufs und eine Längenausdehnung von nur einer Meile im Durchmesser hat, in welchen von allen Seiten warme und feuchte Luft hineinströmt. Die auf einen Ort gefallene Wassermenge kann deshalb die in der Luft darüber befindliche übertreffen, weil die Verdichtung des Dampfes das Wasser aus weiter Ferne heranzieht.

Die elektrischen Erscheinungen.

Seit Armstrong's Entdeckung und Faraday's Untersuchung wissen wir mit Bestimmtheit, dafs die elektrischen Erscheinungen des Gewitters nur von der Reibung der Wassertheilchen an einander herrühren. Der experimentale Beweis liegt in der Dampfelektrismaschine, die einen Theil unserer physikalischen Apparate ausmacht; ein anderer Beweis liegt in den elektrischen Entladungen, die sich bei Ausbrüchen des Vesuvs in den aus dem Wasserdampf des Feuerberges gebildeten Wolken zeigen. Bei der Dampfelektrismaschine leitet Faraday die Elektrizität aus der Reibung der Wassertheilchen an den Auströmungsmündungen der Maschine ab. In den Wolken kann es nur die Reibung des Wassers gegen Wasser seyn. Alle anderen Erklärungen wie die von der Vegetation oder der Verdunstung hergenommenen, sind thatsächlich widerlegt und ins Fabelbuch geschrieben.

Die Elektrizität der Wolken stammt also von mechanischer Kraft her, wie die in der Reibungselektrismaschine durch die Kraft des drehenden Armes entwickelte. Unter gewissen Umständen nimmt ein Theil der mechanischen Kraft diejenige Form einer andern Kraft an, die wir Elektrizität nennen. Mit Ermittlung dieser Umstände beschäftigt sich die Physik, die Kraft selbst kennen wir aus ihren Erscheinungen. Es ist eine schwingende Kraft, welche

zwei Arten der Fortpflanzung hat. Sie eilt entweder nach den Gesetzen der Wellenbewegung an den Theilchen des Stoffs hin, *Leitung*, oder wirkt durch dazwischen liegende Luftschichten *strahlend*, nach Art der Schwere. Immer ist sie an den Körpern haftend. Von dem Gegensatz der beiden Arten der Elektricität einen Begriff zu geben, ist der Wissenschaft noch nicht gelungen. Nothwendig sind die Mengen der beiden Arten der jedesmal entwickelten Elektricität gleichwerthig. Durch Vereinigung verschwinden beide, nur eine entsprechende Menge Licht und Wärme tritt auf.

Durch die heftige Bewegung der in das Vacuum hineinstürzenden Luftschichten werden die Wassertropfen elektrisch erregt, und beide Elektricitäten haften getrennt auf Wolkenschichten. Auf diesen üben sie strahlende Wirkung aus, bis sie durch den Blitz sich wieder befreien und in Wärme übergehen. So lange die Wolke blitzt, ist in ihr heftige Bewegung vorhanden. Dafs die Elektricitäten getrennt auf den Wolken haften müssen, geht aus dem Blitz hervor, der von Wolke zu Wolke geht. Es kann keine ausschliesslich positive oder negative Wolken geben. Die Wirkung auf unsere Elektroskope ist nur die der uns zunächst gelegenen Schicht. Die Bewegung in den Wolken ist nicht Folge der elektrischen Anziehung, sondern umgekehrt. Es müfste sonst mit einigen Blitzen das Gewitter vorüber seyn, und dann noch eine neue Ursache für den Blitz gesucht werden. Warum gerade die eine Wolke die positive, die andere die negative Elektricität hält, läfst sich so wenig erklären, als warum auch bei unseren Reibungsversuchen die Natur der Elektricität oft wechselt. Wenn trocknes Papier an trockenem Papier gerieben wird, so müssen die beiden Papiere sich freundlich über die Elektricität verständigen. Es ist Thatsache, dafs die von der heifsen Calanderwalze, die mit Papier überzogen ist, ablaufenden Papierblätter halb Zoll lange Funken schlagen.

Die elektrischen Erscheinungen im Gewitter sind blofs zweiten Ranges, nothwendige Folge der unter bestimmten

Umständen stattfindenden Reibung. Die Menge der in Elektrizität übergegangenen mechanischen Kraft ist ein undenkbar kleiner Antheil von der ganzen zur Thätigkeit gekommenen Sonnenkraft. Der Blitz und Donner erregen uns Schrecken durch die Wirkung auf unsere Sinne, und haben dadurch zu der falschen Schätzung geführt. Die bewegende Kraft in dem niederstürzenden Regen und kalten Luftstrom ist eine unendlich grössere, als die der Blitzschläge, die wirkungslos an einem nicht sehr starken Eisenstab in die Erde verlaufen. Welcher Eisenstab wäre stark genug die vereinigte mechanische Kraft eines Gewitters aufzunehmen?

In einem Gewitter bemerkt man sehr oft die Erscheinung, daß nach einem starken Blitz heftiger Regen eintritt. Dove führt einen Fall an, wo die einzelnen Entladungen durch Aufhören des Regens getrennt waren. Weil die Regen auf den Blitz folgen, kam man bis zu der Erklärung, daß das Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff entstanden sey, von dem wir in der Natur keine Spur im freien Zustande finden.

Die elektrische Entladung war die Folge einer heftigen Bewegung, die durch Hereinstürzen kalter Luftschichten entstand und reichlich Wasser verdichtete. Den Blitz sah man sogleich, den Donner hörte man mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 1030 par. Fufs in der Sekunde, aber der Regen mußte lange nachher ankommen. Der Regen war aber dennoch nicht die Folge des Blitzes, sondern seine Ursache.

Wenn man genau die Zeiträume zwischen Blitz, Donner und Regen beobachtete, so könnte man eine Schätzung der Fallgeschwindigkeit des Regens versuchen. Der Zwischenraum zwischen Donner und Blitz giebt die Höhe des Blitzes, und der Zeitraum zwischen Blitz und Regen giebt die Fallzeit des Regens für den nun bekannten Fallraum.

Noch ist die besondere Gefährlichkeit der Gewitter im Winter und Frühjahr zu erwähnen. Im Februar 1861 durchzog ein heftiges Gewitter die untere Rheingegend, wobei

der Blitz in 15 Kirchen einschlug und mehrere davon niederbrannte. In der kalten Jahreszeit ist die Menge des aufgelösten Wassers kleiner und nur nahe an der Erde bedeutend. Eine Verdichtung mit Vacuumbildung kann also nur hier stattfinden. Bei dieser Nähe der Wolkenschicht an der Erde übt diese elektrische Wirkung gegen die Wolken aus, und der Blitz kann sich eben so leicht von Wolke zur Erde als von Wolke zu Wolke entladen, wie es bei hohen Gewittern der häufigere Fall ist. In südlichen Gegenden können die Gewitter höher liegen und deshalb gefahrloser verlaufen. Dafs einzelne Gegenden besonders dem Hagelschlag und Gewittern ausgesetzt sind, kann nur in Verhältnissen der Erdoberfläche gesucht werden und gehört nicht hierher.

Die Abkühlung nach Gewittern.

Auch diese Erscheinung erregt die Verwunderung jedes Menschen. Der Physiker ist noch schlimmer daran wie der gewöhnliche Mensch, weil er weifs, dafs Wasserverdichtung, Reibung, Blitz nur Wärme erregen können.

Die Abkühlung nach Gewittern ist einfach der Durchmischung der obern kalten und untern warmen Schichten der Atmosphäre zuzuschreiben. Wenn die Gewitterwolke eine senkrechte Höhe von 10000 bis 12000 Fufs haben kann, und auch die unter dem Gewitter befindliche Luftschicht 6000 bis 8000 Fufs betragen kann, wenn ferner nach der Barral'schen Luftfahrt auf 21000 Fufs Höhe schon eine Temperatur von -39° C. im Juli vorkommen kann, so wäre es unbegreiflich, wenn das Durchpeitschen der beiden Luftschichten nicht eine ungeheure Abkühlung der unteren zur Folge hätte. Woher kann der senkrecht mit dem Regen herabstürzende Luftstrom, welcher die Bäume zur Erde beugt, anders kommen, als aus den über dem Gewitter gelegenen Luftschichten? Da es auf der Erde keine andere Wärmequelle giebt, als die der Sonnenstrahlen auf dem Boden, und keine andere Kältequelle, als der

ewige Verlust der Wärme durch Ausstrahlen, so ist diese Erklärung vollkommen folgerichtig.

Wenn nach dem Gewitter starke Abkühlung eintritt, so setzen dieselben eine Zeitlang aus. So wie die untere Luft abgekühlt ist, ebenso ist die obere erwärmt worden, und dadurch der Gegensatz, auf dem die Vacuumbildung beruht, vermindert. Erst nach längerer Sonnenwärme erscheinen dann wieder Gewitter. Tritt aber keine Abkühlung ein, und verdunstet der erhaltene Regen im warmen Sonnenstrahl, so kann am folgenden Tage wieder ein Gewitter kommen. So im Jahre 1811 und 1862 bis heute, wo fast täglich ein Gewitter zieht und darnach hohe Wärme bei klarem Himmel eintritt. Warum nicht alle Gewitter gleich stark abkühlen, mag in der Temperatur der obern Luftschichten seinen Grund haben, die auf derselben Höhe in den beiden angeführten Luftfahrten einen Unterschied von -30° C. zeigten.

Die barometrischen Erscheinungen.

Ein über mein Barometer schwebender Luftballon drückt auf dasselbe, als wenn sein körperlicher Raum mit Luft von der Dichtigkeit der umgebenden erfüllt wäre. Ein über dem Barometer schwebender Wassertropfen drückt mit dem Gewichte eines gleichgroßen Volums Luft. Wenn also Wasser aus der Dampfform in die flüssige übergeht, so verliert er beinahe ganz seine Wirkung aufs Barometer. Ein Cubikmeter Wasserdampf von 0° C. auf der angenommenen Höhe des halben Barometerstandes drückt mit seinem ganzen Gewichte von 3 bis $3\frac{1}{2}$ Grm. Nach der Verdichtung zu Wasser bildet er 3 bis $3\frac{1}{2}$ Cubikcentimeter Masse, und drückt nunmehr mit dem Gewicht von 3 bis $3\frac{1}{2}$ Cubikcentimeter Luft; das ist mit weniger als dem 300000sten Theil seines früheren Druckes. Daher ist jede Verdichtung von Wasserdampf mit einer Entlastung des Barometers verbunden: dieses muß nothwendig fallen. Während der Bildung des Gewitters findet diese Entlastung ununterbrochen statt. Je schwärzer die Wolke wird, desto mehr Wasser

bat sie der Wirkung auf das Barometer entzogen. In den entstandenen leeren Raum strömt von allen Seiten Luft hinein, die nun ihren Wasserdampf wieder absetzt, und neuer Luft wieder Raum macht. Es muß also in der ganzen Umgebung des Gewitters das Barometer fallen, weil von allen diesen Orten Luft nach der Verdichtungsstelle hinströmt. Das Fallen des Barometers zeigt sich vor dem Ausbruch des Gewitters, weil es von der Verdichtung der Wasserdämpfe nicht von ihrem Herunterfallen bedingt ist. Oft fällt das Barometer im Sommer ohne daß ein Gewitter kommt. Es kann außerhalb des sichtbaren Theiles des Himmels vorüberziehen, ohne bemerkt zu werden. Aber die Luft strömt nach der Stelle hin. Der tiefste Barometerstand muß unter dem Trichter selbst stattfinden, so wie denn auch bekanntlich Hagel ein besonders rasches und schnell vorübergehendes Fallen des Barometers veranlaßt.

Verdunstung von Wasser muß die Summe des Barometerdruckes erhöhen, weil dadurch Stoffe auf das Barometer zu drücken kommen, welche vorher auf dem Erdboden lasteten. Allein diese Verdunstung geht so langsam vor sich, daß sich die dadurch entstandene Zunahme sehr gut ausgleichen kann. Rasche und bedeutende Bewegungen des Barometers hängen immer mit Wasserverdichtungen zusammen, selbst wenn diese Hunderte von Meilen von uns entfernt vor sich gegangen sind. Unter den Tropen ist das Sinken des Barometers ein niemals trügendes Zeichen eines nahenden Sturmes.

Die Behauptung, daß mit Wasserverdunstung das Barometer steigen müsse, scheint mit der allgemein angenommenen Ansicht, daß eine warme feuchte Luft einen niedrigeren Barometerstand bedinge, als eine kalte trockne, nicht zu stimmen. In der That steht das Barometer bei Ost- und Nordwind in der Regel höher als bei Süd- und Westwind. Es bedarf einer Erklärung diesen scheinbaren Widerspruch auszugleichen. Bei gleichem Druck und Temperatur ist beispielsweise Wasserstoff 14 mal leichter als atmosphärische Luft. Eine Atmosphäre von Wasserstoff würde,

abgesehen von der nach oben abnehmenden Schwere der Erde, 14mal so hoch seyn als eine von gemeiner Luft, um das Barometer auf 760 Mllm. zu heben. Das Höherseyn der einen Atmosphäre heist aber nichts anders, als Hineinragen in den luftleeren Raum. Das ist aber absolut unmöglich, weil die höhere Atmosphäre in den leeren Raum seitlich abfließen würde. Es kann also an der obern Gränze der Atmosphäre ein Höhenunterschied nicht stattfinden. In diesem Falle würde die Wasserstoffatmosphäre leichter als die gemeine seyn.

Nach Gay-Lussac's Versuchen ist die Dichtigkeit oder das spec. Gewicht des Wasserdampfes $\frac{5}{8}$ von dem der Luft bei gleichen Bedingungen. Enthält eine Atmosphäre Wasserdampf, so muß sie bei der nothwendigen gleichen Höhe der Atmosphäre absolut leichter seyn als eine trockne. Dasselbe gilt von warmer und kalter Luft. Nun ist aber die feuchtere Luft auch die wärmere. Es sind also zwei Gründe vorhanden, welche die südliche Luft weniger auf das Barometer drücken lassen, als die nördliche kalte und trockne. Nothwendig muß nun auf gleicher horizontaler Höhe, also etwa am Meeres-Ufer, die schwerere Atmosphäre in die leichtere eindringen, weil letztere einen geringeren Widerstand leistet, d. h. niedrigeren Barometerstand hat. Es würde dies jedenfalls zum Ausgleichen aller Barometerstände auf der Erde führen, wenn nicht die Ursache der Verschiedenheit, nämlich Verdunstung und Erwärmung unter den Tropen, Wasserniederschlag und Erkaltung unter solchen Breiten, immer wirksam bleiben. Es ist dies der einzige physikalische Grund, warum südliche Luftströmungen in der Regel mit weniger hohem Barometerstand begleitet sind, als nördliche, und es liegt darin kein Widerspruch gegen die andere Behauptung, daß Bildung von Wasserdampf aus flüssigem Wasser die Atmosphäre schwerer macht, nämlich die Summe der ganzen Atmosphäre.

Das Nordlicht.
Da in der Ueberschrift dieses physische Räthsel nicht genannt ist, so liegt keine Verbindlichkeit vor, es hier zu

besprechen. Wir versuchen gleichwohl dasselbe in den Kreis unserer Anschauungen zu ziehen, und haben dabei um so mehr freie Hand, als überhaupt über dessen Entstehung noch gar keine Ansichten geäußert sind (vergl. Müller's kosmische Physik 2. Aufl. S. 546 u. folg.).

Führen wir uns zunächst die unzweifelhaft feststehenden Thatsachen darüber vor das Gedächtnis.

Das Nordlicht ist eine rein atmosphärische Erscheinung. Ausser seinem Auftreten in der Atmosphäre spricht dafür sein unregelmäßiges Erscheinen, seine wandelbare Verbreitung. Keine Verhältnisse im Innern der Erde könnten in dieser Art wandelbar seyn, und deshalb kann von Ausflüssen elektrischer oder magnetischer Kraft aus der Erde nicht die Rede seyn.

Das Nordlicht ist eine elektrische Erscheinung. Dafür spricht die Aehnlichkeit seines Lichts mit dem Licht der Elektrizität in lichtverdünnten Räumen und seine Wirkung auf die Magnetnadel.

Ein Einfluß der erdmagnetischen Kraft ist darin zu erkennen, daß die Strahlen fast immer im magnetischen Meridian liegen, oder aus dem magnetischen Pol auszugehen scheinen.

Zu der Zeit, als man seine Elektrisirmaschinen mit Kohlenfeuer wärmte, um Funken ziehen zu können; als der leiseste Hauch von Feuchtigkeit auf den Glasfüßen und der Scheibe jede Spur von Elektrizität vernichtete, würde man nicht geglaubt haben, daß man mit Dämpfen kochenden Wassers fußlange elektrische Funken mit der Schnelligkeit eines Trommelwirbels erzeugen könnte. Und dennoch kam es so. Die Dampfelektrisirmaschine hat die mit Kohlenfeuer getrocknete Reibungsmaschine überflügelt. Wer mit Baumwollengespinnst und Papier Elektrizität erregen wollte, würde seine große Mühe haben, dies ins Werk zu setzen. Und dennoch erscheinen in den Kattundruckereien und den Fabriken von endlosem Papier solche massenhafte Entwicklungen von freier Elektrizität, daß man genöthigt war eigene Ableitungsapparate anzubringen,

weil sie zu einer wirklichen Belästigung für die Arbeiter wurde.

Erregen nun an einander geriebene Wassertropfen Elektrizität, so ist es nicht undenkbar, daß auch trockne Luftschichten, wenn sie in entgegengesetzter Richtung über einander strömen, in sehr luftverdünnten Räumen, die der Fortpflanzung der Elektrizität günstig sind, elektrische Erscheinungen erregen.

Wir finden nämlich im ganzen Bereiche der Natur keine andere Kraft mehr, aus welcher Elektrizität entstehen könnte, als gemeine mechanische Kraft, die, aus der Sonnenwärme herstammend, die Form bewegter Luft und bewegten Wassers angenommen hat. Mit dem bewegten Wasser haben wir die elektrischen Erscheinungen des Gewitters und des Hagels erklärt, und so bleibt uns für die elektrische Erscheinung des Nordlichts nur die bewegte Luft übrig. Allerdings sind die Verhältnisse etwas verschieden, denn Wasser ist gegen Luft fast wie ein fester Körper anzusehen. Aber auch die Erscheinungen sind sehr verschieden. Während der Blitz Bäume spaltet und Metalle schmelzt, erscheint das Nordlicht nur als ein schwaches Leuchten in sehr hohen luftverdünnten Räumen. So wie das Gewitter nur unter bestimmten Verhältnissen und selten sich bildet, so muß auch das Nordlicht an solche Verhältnisse geknüpft seyn, weil es, wie das Gewitter, ganz unregelmäßig erscheint. Zu dem Begegnen solcher entgegengesetzt strömenden Luftschichten ist auf unserer Erde Veranlassung genug vorhanden. Die letzte Ursache des Nordlichts dürfte wohl, wie die des Gewitters, unter den Tropen liegen. Hier entsteht, nach ganz bekannten Ansichten, der aufsteigende Luftstrom, der durch den Polstrom ersetzt werden muß. Beide, zusammen mit der Drehung der Erde um ihre Axe, geben nach bekannten Erklärungen den Passatwind, und den rückkehrenden Passat. Der Passatwind, der seinen Namen davon hat, daß man mit seiner Hülfe die Ueberfahrt, *passata*, von Spanien nach Brasilien macht,

ist an dem Punkte seiner Entstehung noch kein Passatwind, sondern reiner Nordwind. Er wird seinen Anfang nicht im irdischen Pol, sondern im Kältepol haben, der mit dem magnetischen Pol zusammenfällt, da man die Lage beider Pole auf 30 bis 40 Meilen genau nicht angeben kann. Wegen dieses Zusammenfallens der beiden Pole müssen die Strahlen des Nordlichts ebensowohl nach dem magnetischen als dem Kältepol gerichtet seyn, und es wäre alsdann die Thatsache richtig aber die Erklärung falsch.

Das Zusammentreffen der Nordlichtstrahlen in einer bestimmten nicht wandelbaren Richtung mit unserer Erde ist allerdings am schwierigsten zu erklären. Es steht nicht ganz fest, ob es immer zutrifft, allein da keine zuverlässigen Thatsachen bekannt sind, die es in Abrede stellen, so bleibt uns nichts übrig, als daran festzuhalten und auch dieser Schwierigkeit gerecht zu werden. Sicherlich trifft es in den allermeisten Fällen ein, und das würde durch die Richtung der Luftbewegung erklärt werden. Wenn es aber in allen Fällen ohne Ausnahme eintritt, dann würde die Wahrscheinlichkeit nicht hinreichen, die Luftbewegung allein als einzige Ursache anzusehen.

Wir nehmen also an, daß an der Gränzfläche zweier in entgegengesetzter oder verschiedener Richtung strömender Luftschichten elektrische Erregung stattfindet, die, so lange sie dauert, durch eine Reihe kleiner elektrischer Entladungen immer wieder ausgeglichen werde. Sobald die Elektrizität Wärme und Licht wird, hat sie aufgehört Elektrizität zu seyn. Die entladenen Wolken und die entladenen zwei Flächen der Leidner Flasche haben nach dem Funken ihre Elektrizität verloren, und das ist nach dem Prinzip der Erhaltung der Kraft ganz richtig, weil man Wärme und Licht der Entladung nicht umsonst haben kann. So lange das Nordlicht leuchtet, so lange ist die Ursache seiner Entstehung thätig. Die Entladungen müssen quer über von Schicht zu Schicht, also senkrecht auf der Richtung des Lichtstrahls stattfinden. Das blitzartige Aufleuchten vorher dunkler Stellen des Himmels spricht für die an-

genommene Voraussetzung, daß die Luftschichten stoßweise rascher oder langsamer gehen, wie man es bei Wind beobachtet. Ist das Licht elektrischer Natur, was der Augenschein zeigt, so muß es auf die Magnetsnadel wirken; oder auch umgekehrt, weil es auf die Magnetsnadel wirkt, muß es elektrischer Natur seyn. Der Zusammenhang ist in beiden Schlußweisen derselbe.

Eine wesentliche Stütze findet diese Ansicht in dem Nordlichtgeräusch, dessen Wirklichkeit außer allem Zweifel liegt. Die Fälle, wo man es nicht gehört hat, können diejenigen nicht entkräften, wo man es mit Bestimmtheit gehört hat. Arago hat darüber eine Menge von Zeugnissen gesammelt (*Oeuvres complètes* T. IV, 536).

Einer nennt es ein Rauschen (*rustling*) und vergleicht es mit dem Bürsten von Seide (*brushing of silk*); ein Anderer nennt es ein Geknitter (*crackling noise*). Dr. Gisler vergleicht es mit dem Geknister, welches einige chemische Stoffe bei ihrer Zersetzung zeigen. Parrot vergleicht es mit dem Geräusch der stark vom Winde getriebenen Flamme einer Feuersbrunst. Alle diese Zeugnisse sprechen für unzählige kleine Funkenentladungen, deren Reihefolge in der Richtung des Lichtstrahls liegt, die selbst aber senkrecht dagegen liegen. Ueberhaupt muß das Geräusch an Ort und Stelle furchtbar seyn, weil es aus zu lichtverdünnten Höhen zur Erde gelangt, und weil wir wissen, daß der Schall des Donners nicht über 3 bis 4 Meilen gehört wird. Vor einigen Jahren sah ich in einem abziehenden Gewitter bei Nacht den ganzen Blitzstrahl, konnte aber keinen Donner mehr hören, trotz angestrengter Aufmerksamkeit, da ich das Chronometer am Ohr hatte. Wenn also das Nordlichtgeräusch nur in einzelnen Fällen und besonders im hohen Norden gehört wurde, so beweist das nichts dagegen, daß es immer vorhanden sey, auch wenn es nicht gehört wird.

Der irdische Magnetismus ist eine Summe von Erscheinungen, welche die Ablenkung und Neigung der Magnetsnadel, und die wechselnde Stärke (Intensität) hervorbringt

Es wird Niemand einfallen zu glauben, die Substanz der Erde sey magnetisch, oder es stecke ein Magnetstab in der Erde. Die Abhängigkeit der magnetischen Erscheinungen von der Wärme, von der Gestalt des Landes und des Meeres liegt zu offen, als daß man zweifeln könnte, daß sie damit im ursächlichen Zusammenhang stehe. Der Zusammenhang ist noch nicht verrathen. Wir wissen absolut nichts von der Art und Weise, wie die Wirkung von Sonne auf Meer und Land die Erscheinungen des Erdmagnetismus hervorbringt. Das Zusammenfallen des Kältepol mit dem magnetischen ist gewiß nicht zufällig, sondern ursächlich bedingt. Wenn nun eine Summe von Wirkungen besteht, die man sich durch einen schief in der Erde steckenden Magnetstab verdeutlichen kann, so könnte diese richtend auf andere elektrische Ströme wirken.

Die allgemeinen Gesetze sind: bewegliche Leiter, in denen gleichlaufende Ströme circuliren, ziehen sich an; und: wenn ein Leiter in der Nähe eines Magneten bewegt wird, so entsteht ein Strom senkrecht auf die Bewegung des Leiters. Es ist mir allerdings nicht gelungen unter Anwendung dieser Gesetze, die Richtung der Nordlichtstrahlen auf den magnetischen Pol zu erklären; allein dieß hebt nicht die Ansicht auf, daß das Nordlicht aus elektrischen Entladungen entstehe, die durch Bewegung trockner und sehr verdünnter Luftschichten in entgegengesetzter Richtung erzeugt werden. Aus diesem Grunde kann die Deutung des Nordlichts nicht mit der Erklärung des Hagels und Gewitters auf gleiche Linie gestellt werden.

Die oben mitgetheilte Darstellung ist das Ergebniss des Zufalls und eines Augenblicks. Im Anfang des Monats Mai fiel bei warmem Wetter ein leichter Hagelschauer in meinen Garten. Vor mir lagen die weißen gefrorenen Körner neben dem warmen Regen, und wühlten die ganze trostlose Gedankenreihe vom Hagel auf. Auf einmal blitzte es: das ist die Kälte der obern Luftschichten,

„Da flöste mir der Geist es ein,

Froh rief ich aus, ich hab's gefunden.“

VI. Zur Polarisation des Lichtes durch einfache Brechung; von C. Bohn.

In diesen Annalen Bd. 114 S. 173 ff. hat Fr. Pfaff eine Mittheilung über die Gesetze der Polarisation durch einfache Brechung gemacht. Als allgemeines Ergebniss seiner experimentellen Untersuchung stellt er den Satz auf: „Die Polarisation eines einfach gebrochenen Lichtstrahls nimmt zu mit der Abnahme des Winkels, unter dem er auf die brechenden Platten auffällt, und mit der Zunahme der Plattenzahl.“ Ein bestimmtes Gesetz, nach welchem die Stärke der Polarisation des gebrochenen Lichtes von der Plattenzahl und dem Einfallswinkel des natürlichen Lichtes abhängt, wird nicht aufgestellt.

Schon seit geraumer Zeit hat man aus den Principien der Undulationstheorie mit Zuziehung einer besonderen Annahme über die Vertheilung der Bewegung zwischen unmittelbar benachbarten Aethertheilchen des ersten und des zweiten optischen Mittels die Gesetze abgeleitet, nach welchen das Verhältniss des polarisirten Antheils zu der gesammten gespiegelten oder gebrochenen Lichtmenge von dem relativen Brechungsexponenten, dem Einfallswinkel und der Plattenzahl abhängt.

Für natürliches Einfallslight fand man:

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Gesammtmenge:} \\
 \frac{1}{2} G + \frac{1}{2} H = \frac{1}{2} \frac{2 l \alpha}{1 + (2l - 1) \alpha} + \frac{1}{2} \frac{2 l \beta}{1 + (2l - 1) \beta} \\
 \text{davon ist} \\
 \text{polarisirt:} \\
 \frac{1}{2} G - \frac{1}{2} H = \frac{l (\alpha - \beta)}{[1 + (2l - 1) \alpha] [1 + (2l - 1) \beta]} \\
 \text{natürlich:} \\
 H = \frac{2 l \beta}{1 + (2l - 1) \beta} \\
 \text{Verhältniss des polarisirten Antheils zur} \\
 \text{Gesammtmenge:} \\
 \frac{G - H}{G + H} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta + 2 (2l - 1) \alpha \beta}
 \end{array} \right\} \text{I.}$$

Gesammtmenge:

$$\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}L = \frac{1}{2} \frac{1-\alpha}{1+(2l-1)\alpha} + \frac{1}{2} \frac{1-\beta}{1+(2l-1)\beta}$$

davon ist
polarisirt:

$$\frac{1}{2}L - \frac{1}{2}K = \frac{l(\alpha-\beta)}{[1+(2l-1)\alpha][1+(2l-1)\beta]}$$

natürlich:

$$L = \frac{1-\beta}{1+(2l-1)\beta}$$

Verhältniß des polarisirten Antheils zur
Gesammtmenge:

$$\frac{L-K}{L+K} = \frac{2l(\alpha-\beta)}{2-(\alpha+\beta)+(2l-1)(\alpha+\beta-2\alpha\beta)}$$

II.

In diesen Formeln bezeichnet:

l die Anzahl der Platten aus einfach brechender Substanz,

α den Ausdruck $\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}$
 β den Ausdruck $\frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)}$, worin i den Einfallswinkel, r den Brechungswinkel bedeutet.

Diese Formeln finden sich z. B. in Billet, *Traité d'optique physique* T. I p. 414, 419. (Auch in diesen Annalen Bd. 99 S. 240 waren sie von Wild, der sie in Neumann's Vorlesungen kennen lernte, bei Beschreibung eines Photometers angegeben.) Sie sind aus den Fresnel'schen Intensitätsformeln abgeleitet. Von diesen ist nachgewiesen, daß sie unvollständig sind, weil sie keine Rechenschaft geben über die, zuerst von Jamin ausführlich beobachteten, Phasenänderungen der zwei Componenten eines natürlichen Lichtstrahles, welche bei der Reflexion stattfinden; man weiß aber auch, daß die Fresnel'schen Formeln eine genügende Annäherung an die Wahrheit geben, wenn es sich nur um die Intensität, nicht um den Polarisationszustand handelt. (Jamin, *Ann. de chim. et de phys.* [3] T. XXIX p. 269.) Aus diesem Grunde sind die obenstehenden Formeln I und II auch den nachfolgenden Bemerkungen zu Grunde gelegt und ist von den genaueren Ausdrücken,

welche aus den vollständigeren Intensitätsformeln von Haughton, Cauchy u. And. abgeleitet werden können, abgesehen worden.

Man überzeugt sich leicht, daß die unter I und II aufgestellten Functionen des Einfallswinkels i für bestimmte Werthe von i eines Maximums und für andere eines Minimums fähig sind, wenn die Anzahl der Platten l und der Brechungsexponent n , welcher implicite in dem Brechungswinkel n enthalten ist, constant bleiben.

Leitet man aus diesen Functionen die ersten Differentialquotienten nach i ab und setzt sie der Null gleich, um die Bedingungen für die Minima zu erkennen, so gelangt man zu transcendenten, nicht auflösbaren Gleichungen, deren Formen außerdem so verwickelt sind, daß ihre Mittheilung an dieser Stelle ungeeignet erscheint.

Auch ohne diese weitläufigen Rechnungen vorzunehmen, kann man das allgemeine Resultat der Pfaff'schen Untersuchung in eine Vergleichung mit der Theorie der Brechung in Plattensäulen bringen, wenn man sich nur eines von Arago aufgestellten Gesetzes erinnert. Dieses Gesetz lautet: *Bei jeder Plattenzahl und bei jeder Incidenz des natürlichen Lichtes sind die Mengen polarisirten Lichtes, welche im gespiegelten und im gebrochenen Licht enthalten sind, gleich groß.*

Bei sehr großen Einfallswinkeln wird sehr viel Licht reflectirt und wenig durchgelassen. Ist nun von dem reflectirten Lichte auch nur ein sehr geringer Bruchtheil polarisirt, so kann diese kleine Menge polarisirten Lichtes, die ja auch im gebrochenen Licht vorhanden ist, ganz wohl ein recht beträchtlicher Theil der kleinen Menge des gebrochenen Lichtes seyn. Hingegen wird bei kleinen Einfallswinkeln wenig Licht reflectirt, das meiste gebrochen. Selbst wenn also auch der größere Theil des reflectirten Lichts polarisirt wäre, so ist es immerhin möglich, daß das Verhältniß dieser Menge polarisirten Lichtes zu der Gesamtmenge des durchgelassenen nur klein sey, kleiner als im vorhergehenden Falle. Aus dieser einfachen Betrachtung

erhellte also ganz wohl die Möglichkeit, daß das bei großer Incidenz gebrochene Licht einen höheren Grad der theilweisen Polarisation zeige, als das bei kleiner Incidenz durchgelassene.

Durch derartige Betrachtungen kann man es wahrscheinlich und durch Interpretation der oben mitgetheilten Formeln gewiß machen, daß der von Pfaff aufgestellte allgemeine Satz — wenigstens seinem Wortlaut nach — *nicht* im Einklange mit den bisher für richtig gehaltenen Gesetzen steht. Nämlich das Maximum des Verhältnisses des polarisirten Lichtes zu der gesammten Menge des durchgelassenen findet nicht bei der streifenden Incidenz statt und deshalb kann nach jenen Gesetzen *»die Polarisation eines einfach gebrochenen Lichtstrahls mit der Abnahme des Winkels, unter dem er auf die brechenden Platten auffällt«* — nicht beständig — *»zunehmen«*, sondern nur so lange, bis der Einfallswinkel einen, vom Brechungsexponenten und der Zahl der Platten abhängigen Werth erreicht hat, um dann bei weiterem Wachsen des Einfallswinkels wieder abzunehmen.

Die von Pfaff mitgetheilten Beobachtungen — ihre Richtigkeit unangefochten lassend — berechtigen nun auch noch nicht zu dem daraus gezogenen allgemeinen Schluß und es bleibt nun zunächst nachzusehen, ob sie mit den theoretischen Formeln übereinstimmen oder nicht. Der Wunsch, mir durch eine Vergleichung der Rechenergebnisse mit den Pfaff'schen Beobachtungen Belehrung zu verschaffen, war die Veranlassung zu dieser Arbeit.

Da meines Wissens, außer zwei einzelnen Angaben, welche ich in dem schon oben citirten Werke von Billet fand, numerische Werthe der unter I und II aufgestellten Formeln für verschiedene Einfallswinkel noch nirgends mitgetheilt sind, diese Formeln aber nicht einfach genug sind um unmittelbar eine Vorstellung vom Gange der Zahlenwerthe der Functionen zu geben, so schien es mir nicht ganz unnützlich nachfolgend einen kleinen Theil meiner Rechenergebnisse zu veröffentlichen. Ich glaubte dabei na-

mentlich die Maximalwerthe hervorheben zu sollen. Ich werde endlich noch einiges über die versuchte experimentelle Prüfung der Rechenergebnisse beifügen.

Zunächst möge eine Vergleichung einiger Angaben Pfaff's mit den berechneten Werthen Platz finden. Nach jenen Angaben wäre das Verhältniß des polarisirten zu dem gesammten durchgelassenen Licht *dasselbe*, wenn:

$$l = 1, i = 84^{\circ}; l = 2, i = 78^{\circ}; l = 3, i = 72^{\circ} \text{ usw.}$$

Die Rechnung giebt diese Verhältnisse, wenn der Brechungsexponent von Glas zu 1,5 angenommen wird:

$$0,248, 0,432, 0,469, 0,536, 0,538, 0,515, 0,496 \text{ usw.}$$

Ferner sollen nach Pfaff wieder *gleiche* Verhältnisse stattfinden, wenn:

$$l = 2, i = 81^{\circ}; l = 4, i = 75^{\circ} \text{ usw.}$$

während die Rechnung ergibt:

$$0,37, 0,53, 0,59 \text{ usw.}$$

Es stellt sich also eine vollkommene Verschiedenheit zwischen den Angaben der Formeln und den Resultaten von Pfaff heraus.

Die folgende Tabelle enthält die benachbarten Werthe für eine Säule von zwei Platten, deren Brechungsexponent $n = 1,5$ ist. In der ersten Spalte stehen die Einfallswinkel (i), in der zweiten das Verhältniß des polarisirten Antheils zu der Gesammtmenge des gespiegelten Lichts (V), in der dritten eben diese Gesammtmenge des reflectirten Lichts (T). Die vierte Spalte giebt die Menge des polarisirten Lichts (P), welche Menge nach den Formeln gleich groß im gespiegelten wie im gebrochenen Lichte ist; in der fünften Spalte findet sich die Gesammtmenge des gebrochenen Lichts (T_1) angegeben und endlich in der sechsten das Verhältniß des polarisirten Antheils zu der Gesammtmenge gebrochenen Lichts. *Die Menge des einfallenden Lichts ist zur Einheit genommen.*

Der Ausdruck *Lichtmenge* ist kein guter. Die Zahlen der Tabelle geben Intensitätsverhältnisse, die Intensität des Einfalllichtes ist $= 1$ gesetzt. Bekanntlich wird aber die Bezeichnung *Lichtmenge* trotzdem fast allgemein angewendet

und ist auch hier beibehalten worden, weil sonst die Sätze gar zu weitläufig und schwerfällig werden.

2 Platten. $n=1,5$.

Einfallswinkel i	Gespiegelt.		Gebrochen.		
	Verhältniß des polarisirten Antheils zum gesammten Licht	Gesammtes Licht	Polarisirtes Licht	Gesammtes Licht	Verhältniß des polarisirten Antheils zum gesammten Licht
	V_s	T_s	P	T_s	V_s
88°	0,0226	0,9464	0,0214	0,0535	0,4000
86	0,0524	0,8873	0,0465	0,1126	0,4130
84	0,0906	0,8236	0,0746	0,1763	0,4231
82	0,1384	0,7567	0,1047	0,2432	0,4305
80	0,1960	0,6886	0,1350	0,3113	0,4337
75	0,3846	0,5143	0,2024	0,4856	0,4168
70	0,6144	0,3910	0,2402	0,6089	0,3945
65	0,8314	0,2960	0,2461	0,7039	0,3496
60	0,9697	0,2343	0,2272	0,7656	0,2968
55	0,9975	0,1967	0,1962	0,8032	0,2443
50	0,9248	0,1742	0,1611	0,8257	0,1951
45	0,7950	0,1605	0,1276	0,8394	0,1520
40	0,6405	0,1527	0,0978	0,8472	0,1155
35	0,4881	0,1514	0,0739	0,8485	0,0871
30	0,3546	0,1455	0,0516	0,8544	0,0760
25	0,2488	0,1431	0,0356	0,8568	0,0415
20	0,1518	0,1430	0,0217	0,8569	0,0253
15	0,0839	0,1430	0,0120	0,8569	0,0133
10	0,0351	0,1423	0,0050	0,8570	0,0058

Mit 5stelligen Logarithmen berechnet.

Nachstehend sind die *Maximalwerthe* des (T_s), des vollständig polarisirten (P) Lichts und des Verhältnisses des letzteren zu dem ersten oder mit andern Worten des Grades der Polarisation (V_s) des gebrochenen Lichts — für Säulen von 1 bis 10 Platten gegeben, immer den Brechungsexponenten zu 1,5 angenommen.

Der Polarisationswinkel ($\operatorname{tg} p = 1,5$) berechnet sich zu $56^\circ 18' 37'', 1$.

a) *Eine Platte.* Die Gesamtmenge des durchgelassenen Lichts (T_s) ist am größten bei senkrechtem Einfallen des Lichts, gerade wie dies bei nur einer spiegelnden und brechenden Fläche der Fall ist. Man erhält für

$i = 0^\circ$ den Werth $T_s = 0,92307$. Der polarisirte Anteil (P) erreicht sein Maximum bei einer Incidenz $i = 72\frac{1}{2}^\circ$ etwa. Er berechnet sich nämlich für:

$$i = 72^\circ \quad P = 0,19226$$

$$i = 72^\circ 30' \quad P = 0,19230$$

$$i = 73^\circ \quad P = 0,19214$$

Das Verhältniß des polarisirten Theils zum gesammten gebrochenen Licht ist für:

$$i = 86^\circ \quad V_s = 0,3781$$

$$i = 88^\circ \quad V_s = 0,3829$$

$$i = 89^\circ \quad V_s = 0,3069$$

Für die streifende Incidenz $i = 90^\circ$ wird nach der Formel dieses Verhältniß Null.

b) *Zwei Platten.* Die Menge des durchgelassenen Lichts ist immer noch bei senkrechter Incidenz am größten. Man findet für $i = 0$: $T_s = 0,8571$. Das meiste polarisirte Licht erhält man bei einer Incidenz von beiläufig $66\frac{1}{2}^\circ$, denn für:

$$i = 66^\circ \text{ wird } P = 0,2472$$

$$i = 66^\circ 45' \quad P = 0,2472$$

$$i = 67^\circ 30' \quad P = 0,2468$$

Die Polarisation des durchgelassenen Lichts ist am wenigsten unvollständig bei etwa $79\frac{1}{2}^\circ$ Einfallswinkel, denn für:

$$i = 79^\circ \text{ wird } V_s = 0,4335$$

$$i = 79^\circ 30' \quad V_s = 0,4341$$

$$i = 80^\circ \quad V_s = 0,4337$$

c) *Drei Platten.* Nicht mehr bei senkrechter Incidenz wird das meiste Licht durchgelassen, sondern dann, wenn der Einfallswinkel annähernd 20° beträgt. Denn für:

$$i = 25^\circ \text{ wird } T_s = 0,7994$$

$$i = 20^\circ \quad T_s = 0,79988$$

$$i = 17^\circ 30' \quad T_s = 0,79982$$

Die größte Menge polarisirten Lichts erhält man bei einem Einfallswinkel von etwa $63\frac{1}{2}^\circ$. Denn für:

$$i = 62^\circ 30' \text{ wird } P = 0,2834$$

$$i = 63^\circ 30' \quad P = 0,2838$$

$$i = 65^\circ \quad P = 0,2833$$

Das Verhältniß des polarisirten zum gesammten gebrochenen Licht ist am größten, wenn der Einfallswinkel etwa 75° beträgt. Denn für:

$$i = 73^\circ 30' \text{ wird } V_1 = 0,48715$$

$$i = 75^\circ \quad V_1 = 0,49206$$

$$i = 76^\circ \quad V_1 = 0,48952$$

d) Vier Platten. Das meiste Licht wird bei $27\frac{1}{2}^\circ$ Incidenz gebrochen. Für:

$$i = 25^\circ \quad \text{wird } T_1 = 0,74994$$

$$i = 27^\circ 30' \quad T_1 = 0,75003$$

$$i = 30^\circ \quad T_1 = 0,74984$$

P erreicht sein Maximum für $i = 62^\circ$, denn für:

$$i = 61^\circ \quad \text{wird } P = 0,31095$$

$$i = 62^\circ \quad P = 0,31159$$

$$i = 62^\circ 30' \quad P = 0,3114$$

V_1 wird zum Maximum, wenn $i = 72^\circ$ geworden, denn für:

$$i = 70^\circ \quad \text{wird } V_1 = 0,5310$$

$$i = 72^\circ \quad V_1 = 0,53296$$

$$i = 73^\circ 30' \quad V_1 = 0,5314$$

e) Fünf Platten. Bei $32\frac{1}{2}^\circ$ wird das meiste Licht durchgelassen, für:

$$i = 30^\circ \quad \text{wird } T_1 = 0,70702$$

$$i = 32^\circ 30' \quad T_1 = 0,71611$$

$$i = 35^\circ \quad T_1 = 0,70254$$

Bei 61° wird am meisten Licht polarisirt, denn für:

$$i = 60^\circ \quad \text{wird } P = 0,33205$$

$$i = 61^\circ \quad P = 0,33266$$

$$i = 62^\circ \quad P = 0,33131$$

und bei 70° ist die Polarisation des durchgelassenen Lichtes am vollständigsten, denn für:

$$i = 69^\circ \quad \text{wird } V_1 = 0,5699$$

$$i = 70^\circ \quad V_1 = 0,5705$$

$$i = 71^\circ \quad V_1 = 0,5699$$

f) Sechs Platten. Die größte Menge Licht geht durch die Säule, wenn der Einfallswinkel $48\frac{1}{2}^\circ$ beträgt, denn für:

$$i = 48^\circ \quad \text{wird } T_1 = 0,6798$$

$$i = 48^\circ 30' \quad T_1 = 0,6804$$

$$i = 49^\circ \quad T_1 = 0,6801$$

Die absolute Menge des polarisirten Lichts ist am größten bei dem Winkel von $59\frac{1}{2}^\circ$, denn für:

$$i = 59^\circ \quad \text{wird} \quad P = 0,3486$$

$$i = 59^\circ 30' \quad P = 0,3498$$

$$i = 60^\circ \quad P = 0,3490$$

Die relative Menge polarisirten Lichts im gebrochenen Strahlenbündel ist am größten bei etwa $68\frac{1}{2}^\circ$ Einfallswinkel, denn für:

$$i = 67^\circ 30' \quad \text{wird} \quad V_r = 0,6014$$

$$i = 68^\circ 30' \quad V_r = 0,6019$$

$$i = 69^\circ \quad V_r = 0,6016$$

g) *Sieben Platten.* Das Maximum von T_r berechnet sich für $i = 51^\circ$. Nämlich für:

$$i = 50^\circ 30' \quad \text{wird} \quad T_r = 0,6588$$

$$i = 51^\circ \quad T_r = 0,6589$$

$$i = 51^\circ 30' \quad T_r = 0,6586$$

P erlangt seinen größten Werth für den Einfallswinkel 59° . Denn für:

$$i = 58^\circ \quad \text{wird} \quad P = 0,3615$$

$$i = 59^\circ \quad P = 0,3631$$

$$i = 60^\circ \quad P = 0,3627$$

Die Polarisation des gebrochenen Lichts ist am vollständigsten bei $68\frac{1}{2}^\circ$ Incidenz, denn für:

$$i = 68^\circ \quad \text{wird} \quad V_r = 0,6285$$

$$i = 68^\circ 30' \quad V_r = 0,6294$$

$$i = 69^\circ \quad V_r = 0,6277$$

h) *Acht Platten.* Das meiste Licht läßt eine Säule von acht Platten dann durch, wenn der Einfallswinkel 52° beträgt. Denn für:

$$i = 51^\circ 30' \quad \text{wird} \quad T_r = 0,64197$$

$$i = 52^\circ \quad T_r = 0,64214$$

$$i = 52^\circ 30' \quad T_r = 0,64207$$

Sie polarisirt das meiste Licht bei dem Einfallswinkel von 59° , denn für:

$$i = 58^\circ \quad \text{wird} \quad P = 0,3763$$

$$i = 59^\circ \quad P = 0,38078$$

$$i = 59^\circ 30' \quad P = 0,3747$$

und am vollständigsten polarisirt sie das gebrochene Licht, wenn $i = 68^\circ$. Denn für:

$$i = 67^\circ 30' \text{ wird } V_s = 0,6505$$

$$i = 68^\circ \text{ " } V_s = 0,6562$$

$$i = 68^\circ 30' \text{ " } V_s = 0,6503$$

i) *Neun Platten.* Die Maxima finden statt bei den Einfallswinkeln von 53° , $58\frac{1}{2}^\circ$ und $67\frac{1}{2}^\circ$. Nämlich für:

$$i = 52^\circ 30' \text{ wird } T_s = 0,62858$$

$$i = 53^\circ \text{ " } T_s = 0,62868$$

$$i = 53^\circ 30' \text{ " } T_s = 0,62848$$

Es wird für:

$$i = 58^\circ \text{ " } P = 0,38427$$

$$i = 58^\circ 30' \text{ " } P = 0,38697$$

$$i = 59^\circ \text{ " } P = 0,28412$$

und für:

$$i = 67^\circ \text{ " } \text{wird } V_s = 0,6710$$

$$i = 67^\circ 30' \text{ " } V_s = 0,6746$$

$$i = 68^\circ \text{ " } V_s = 0,6682$$

k) *Zehn Platten.* Das durchgelassene, theilweise polarisirte Licht ist von der größten Helligkeit, wenn $i = 53\frac{1}{2}^\circ$. Denn für:

$$i = 53^\circ \text{ wird } T_s = 0,61747$$

$$i = 53^\circ 30' \text{ " } T_s = 0,61770$$

$$i = 54^\circ \text{ " } T_s = 0,61758$$

Der polarisirte Antheil ist am größten, wenn $i = 58\frac{1}{2}^\circ$. Denn für:

$$i = 58^\circ \text{ wird } P = 0,39288$$

$$i = 58^\circ 30' \text{ " } P = 0,39534$$

$$i = 59^\circ \text{ " } P = 0,39189$$

Die möglichst vollständige Polarisation zeigt das gebrochene Licht, wenn die Incidenz 65° beträgt. Denn für:

$$i = 64^\circ 30' \text{ wird } V_s = 0,6908$$

$$i = 65^\circ \text{ " } V_s = 0,6913$$

$$i = 65^\circ 30' \text{ " } V_s = 0,6906$$

l) *Fünf und zwanzig Platten* lassen das meiste Licht durch, wenn dieses unter einem Winkel einfällt, der nur wenig kleiner als der Polarisationswinkel ist und etwa $55\frac{3}{4}^\circ$ beträgt. Denn für:

$i = 55^\circ$	wird $T_1 = 0,5506$
$i = 55^\circ 30'$	$T_1 = 0,55198$
$i = 55^\circ 45'$	$T_1 = 0,55223$
$i = 56^\circ$	$T_1 = 0,55207$
Polarisationswinkel $i = 56^\circ 18' 37",1$	$T_1 = 0,55165$

Die grösste Menge polarisirten Lichtes erhält man bei einer Incidenz, die nur wenig grösser als der Polarisationswinkel ist, nämlich $56\frac{3}{4}^\circ$ beträgt. Denn für den Polarisationswinkel:

$i = 56^\circ 18' 37",1$	wird $P = 0,448301$
$i = 56^\circ 30'$	$P = 0,448734$
$i = 56^\circ 45'$	$P = 0,448857$
$i = 57^\circ$	$P = 0,448741$

Die vollständigste Polarisation zeigt das gebrochene Licht, nicht bei dem Polarisationswinkel, sondern bei einem noch merklich grösseren Einfallswinkel, nämlich bei ungefähr $59\frac{1}{2}^\circ$. Denn für:

$i = 59^\circ$	wird $V_1 = 0,82794$
$i = 59^\circ 30'$	$V_1 = 0,83256$
$i = 60^\circ$	$V_1 = 0,82976$

Setzt man die Säulen aus immer mehr Platten zusammen, so nähern sich die Einfallswinkel für das Maximum des durchgelassenen, theilweise polarisirten Lichtes und für das Maximum des vollständig polarisirten Lichtes immer mehr dem Polarisationswinkel; der erstere bleibt aber stets etwas kleiner, der zweite stets etwas grösser als der Polarisationswinkel. Auch der Einfallswinkel für die vollständigste Polarisation des gebrochenen Lichtes nähert sich dem Polarisationswinkel, wenn die Plattenzahl zunimmt, aber nicht so rasch als die erst genannten Winkel und bleibt stets etwas grösser.

Mehrere Physiker haben nach verschiedenen Methoden die Richtigkeit der Fresnel'schen Intensitätsformeln geprüft. Wirkliche photometrische Untersuchungen sind zu einer solchen Prüfung am wenigsten geeignet, weil Helligkeitsvergleichen überhaupt nicht mit sehr grosser Genauigkeit vorgenommen werden können, und weil bei den

Versuchen jedesmal ein Absorptionscoëfficient ermittelt werden muß, dessen Bestimmung sehr schwierig und nicht sehr zuverlässig ist. Auch ist ja bei den Formeln keine Rücksicht auf Absorption des Lichtes in den brechenden Mitteln genommen. Die Fresnel'schen Formeln zeigen eine Drehung der Polarisationssebene eines einfallenden geradlinig polarisirten Lichtstrahls an, wenn dieser gespiegelt oder gebrochen wird. Die Messung dieser Drehung ist sehr wohl ausführbar, und die Vergleichung der beobachteten mit der berechneten Drehung ist zur Prüfung der Richtigkeit der Formeln der wirklichen photometrischen Untersuchung vorzuziehen.

Ich habe zuerst die von Pfaff beschriebenen Versuche wiederholt, ohne ein bestimmtes Resultat erhalten zu können. Ferner habe ich eine Anzahl Beobachtungen in folgender Weise gemacht.

Ein weißer Schirm, entweder aus reinem oder aus mit Stearin durchtränktem Papier, wurde möglichst hell, durch directe Sonnenstrahlen oder durch das Tageslicht beleuchtet und entweder das von ihm diffus reflectirte oder das von ihm durchgelassene Licht durch die Glasplattensäulen geleitet. Das Licht ging zuerst durch zwei in passender Entfernung neben einander aufgestellte, genau gleichgroße Oeffnungen, deren Flächeninhalt etwa den fünften Theil der freien Oberfläche der Säule ausmachte. Dann fiel das Licht auf die dicht nebeneinanderstehenden Säulen von wechselnder Plattenzahl. Sie waren aus sogenannten Birminghamer Deckgläsern aufgebaut. Den Brechungsexponenten dieser Gläser hatte ich nach dem von Arago angegebenen Verfahren (findet sich beschrieben z. B. in Lamé, Lehrbuch der Physik, Deutsch von Schnuse, Bd. II, p. 318) bestimmt und von 1,5 nicht merklich verschieden gefunden. Die Säulen waren um horizontale Axen drehbar gegen die Richtung des Einfallslichts. Ihre Drehaxen waren in einem sehr stumpfen Winkel gegeneinander geneigt, so daß die Normalen der Axen und also auch die durchgelassenen mittleren Strahlen nach einem Punkt in $1\frac{1}{2}$ Fufs Entfernung von

den Säulen convergiren. Ein kleiner Schirm vom feinsten Durchzeichpapier konnte in den Convergenzpunkt der Centralstrahlen gebracht, auch etwas mehr den Säulen genähert oder von ihnen entfernt werden. Das Ganze war in einer geschwärzten Pappröhre eingeschlossen und die zwei Lichtbündel mußten, ehe sie den kleinen Schirm erreichten noch durch zwei hintereinanderstehende kleine, gleich große Diaphragmen gehen. War das kleine Schirmchen genau bis zu dem Convergenzpunkt geschoben, so beobachtete ein um die deutliche Sehweite davon abstehendes Auge zwei helle Bilder dicht neben einander. Entfernte man das Schirmchen weiter von den Säulen, so trat zwischen den hellen Bildern ein heller, von beiden Lichtbündeln beleuchteter Streifen auf, der nach Belieben breiter oder schmaler gemacht werden konnte. Schob man das Schirmchen näher an die Säulen als der Convergenzpunkt von diesem ablag, so trat zwischen den hellen Bildern ein schwarzer Streifen auf, dem eine wechselnde Breite gegeben werden konnte. Die Pappröhre war von einer Zwischenwand, die gleich hinter den Säulen begann und bis nahe zum Convergenzpunkt reichte, durchsetzt: eine Vermischung der zwei Lichtbündel konnte also erst hinter dem Convergenzpunkt eintreten. Da es sonach in meiner Willkühr stand die hellen zu vergleichenden Flecke sich dicht berühren oder eine helle oder eine dunkle Linie zwischen ihnen auftreten zu lassen, so waren die vortheilhaftesten Bedingungen zur photometrischen Vergleichung der zwei Strahlenbündel von gleichem Querschnitt geboten. An die horizontalen Axen der Säulen waren Zeiger befestigt, die bei der Drehung über getheilten Kreisen sich bewegten und deren Stand den jedesmaligen Einfallswinkel erkennen liefs.

Durch eine erste Reihe von Versuchen überzeugte ich mich, daß die Intensität der zwei hellen Flecke gleich groß erschien, wenn den Säulen solche Neigungen gegen das einfallende Licht gegeben waren, daß die Rechnung gleiche Gesamtmengen von durchgelassenem Licht anzeigte. Ich

habe eine nicht unbeträchtliche Anzahl solcher Prüfungen vornehmen können, und *jedesmal* befriedigende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung gefunden. Es ist, selbst wenn man die stattfindenden Absorptionen sorgfältig in Erwägung zieht, keine sehr große Genauigkeit zu erzielen, keine, die hinreichen würde, eine Vergleichung der Fresnel'schen mit den Cauchy'schen Intensitätsformeln anzustellen.

Ich habe rechnend die Einfallswinkel aufgesucht, bei welchen, für eine Säule von bestimmter Plattenzahl, die Intensität des gesammten, durchgelassenen Lichts am raschesten sich mit dem Einfallswinkel ändert, und habe die Rechnung nicht mit der Erfahrung im Widerspruch finden können. Ich habe mich überzeugt, daß wenn das durchgelassene Licht der Rechnung nach ein Maximum der Helligkeit war, eine sehr merkliche Aenderung des Einfallswinkels keine erkennbare Aenderung der Helligkeit des betreffenden Strahlenbüschels verursachte.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde so gemacht, daß die hellen Flecke nicht mit bloßem Auge, sondern durch ein Nicol'sches Prisma, dessen Polarisationssebene senkrecht zu jener des theilweise polarisirten Lichtes stand, beobachtet wurden. Man sah dann nur die Hälften der nicht polarisirten Antheile, welche aus den übrigen Rechenresultaten mit geringer Mühe folgen. Wegen der starken Verminderung der Helligkeit in Folge des Vorsetzens des Nicols hatten diese Versuche wenig Belehrendes. Bei günstigster Beleuchtung konnte ich einige Beobachtungen machen, die mit der Rechnung übereinzustimmen schienen; — ich lege dem aber einen sehr geringen Werth bei. Ueberhaupt habe ich die Ueberzeugung gewonnen, daß auf photometrischem Wege eine exacte Prüfung der Fresnel'schen Formeln nicht wohl thunlich ist, — was auch schon anderwärts ausgesprochen wurde. Aus diesem Grunde scheint mir auch eine ausführlichere Mittheilung meiner Beobachtungen überflüssig.

Nur einiges Physiologische sey mir noch zu erwähnen

gestattet. — Betrachtet man längere Zeit die zwei halben Flecke nebeneinander, indem man die Augen und den ganzen Körper möglichst ruhig hält, so wird das Urtheil über das Helligkeitsverhältniß schwankend. Am sichersten gelangt man wohl in folgender Weise zu einem guten Urtheil. Man bringt den Kopf an die Oeffnung und hält mittelst eines schwarzen Tuches alles seitliche Licht vom Auge ab. Man hält zunächst die Augen geschlossen, stützt den Körper bequem auf und wartet nun so lange, bis die Athemzüge ganz regelmäfsig geworden sind. Die Augen dürfen nicht heftig zugedrückt, sondern sollen nur leise geschlossen seyn. Oeffnet man sie nun nach dem längeren Abwarten, so wird der erste Eindruck fast immer ein richtiges Urtheil geben, das (bei kleinen Helligkeitsunterschieden) oft nur einige Sekunden lang volle Ueberzeugung gewährt und dann schwankend wird. — Eine Bemerkung von Steinheil, dafs von zwei gleich hellen benachbarten Stellen die fixirte weniger hell erscheint, als die indirect gesehene, habe ich oft an mir als richtig erproben können.

Und ebenso eine andere Bemerkung, die, wenn ich nicht irre auch von Steinheil herrührt: man erkennt zuweilen eine Ungleichheit in der Helligkeit benachbarter Stellen, ohne sicher sagen zu können, welches die hellere und welches die weniger helle sey. Ein Analogon habe ich bei der Beurtheilung der Tonhöhe wahrgenommen. Mein nicht musikalisch gebildetes Ohr erkennt ziemlich sicher noch kleine Differenzen in der Höhe zweier Töne, allein häufig bin ich nicht im Stande zu beurtheilen, welcher der zwei Töne der höhere sey. Ich habe nicht erfahren können, ob geübte Musiker *sofort* mit sich darüber einig sind, welcher von zwei wenig verschiedenen Tönen der tiefere sey.

Giefsen im März 1862.

VII. *Ueber einige neue Beziehungen zwischen der Atomzahl und dem specifischen Gewicht der Elemente und einfachen Verbindungen;*

von Dr. H. Fleck,

Lehrer der Chemie an der königl. polytechnischen Schule zu Dresden.

I.

Die auf experimentellem Wege ermittelten Werthe für Bemessung physikalischer und chemischer Eigenschaften schliessen sehr häufig noch andere Verhältnisse und Beziehungen ein, welche erst auf dem Wege der Rechnung an das Licht gezogen und zur Verwerthung gebracht werden können. In dieser Richtung erscheinen die Erwartungen, welche sich jetzt an die Verwendung der Mathematik zur Begründung neuer und zur Bestätigung bereits erkannter Wahrheiten knüpfen, gerechtfertigt und von diesem Gesichtspunkte aus wünsche ich, die folgende Arbeit beurtheilt zu sehen.

Eine große Reihe von Versuchen führte mich darauf hin, daß zwischen der Atomzahl eines chemischen Elementes und dessen specifischem Gewicht in festem Zustande eine bestimmte Beziehung obwalten müsse, die aber vor der Hand nur durch die Aehnlichkeit chemischer Eigenschaften angedeutet war und um so weniger leicht in die Augen fallen konnte, als wir ja beobachten, daß in allen den Fällen, wo die Atomzahlen zur Geltung kommen, die physikalischen Eigenschaften des Elementes stets andere werden. Nichts destoweniger mahnt uns der Isomorphismus einzelner Grundstoffe und ihrer Verbindungen an eine gewisse Gesetzmäßigkeit in den Dichtigkeitszuständen, deren Schwankungen um so mehr in den Hintergrund treten, je compacter die geometrisch begränzte Form hervortritt. Gleichzeitig er-

kennen wir in den specifischen Gewichten fester Körper Zahlenwerthe, die verhältnäissig geringen Schwankungen unter dem Einfluss mittlerer Temperaturdifferenzen unterworfen sind, gegenüber den Variationen in den Dichtigkeitszuständen gasförmiger Stoffe unter gleichmässig wechselnden Einflüssen.

Bezeichnet man mit a die Atomzahl, mit s das specifische Gewicht eines Stoffes, so treten bei den Chloriden, Iodiden und anderen Verbindungsgruppen in dem Quotienten:

$$q = \frac{a}{s}$$

fast constante Werthe hervor, welche bereits von Kopp ermittelt wurden und die wir als Cotangente des Winkels α betrachten können, welchen die durch einen in der Ebene gelegenen Punkt P gehende Gerade mit der Abscissenaxe eines rechtwinkligen Coordinatensystems bildet, wo dann a als Abscisse, s als Ordinate des Punktes P gilt.

Bei den Elementen ist obiger Werth q ein variabler, wie auch aus den von Kopp aufgestellten Atomvolumen der Grundstoffe hervorgeht, er wird aber zu einer constanten Grösse K , sobald man dem Werthe a einen variablen Factor n beifügt, der, für Kalium $= 1$, bei den übrigen Elementen eine ganze Zahl ist und zu folgender Gleichung zweiten Grades Veranlassung giebt:

$$\frac{a^2 n^2}{s^2} = K^2, \quad (1)$$

wo dann:

$$n = \frac{K \cdot s}{a}.$$

Die nach dieser Gleichung für die einzelnen festen Elemente aufgefundenen Werthe für n stehen nun in einer interessanten Beziehung zu deren physikalischem und chemischem Charakter. Ein Blick auf die anliegende Tabelle I zeigt, dass der Werth n eine ganze Zahl ist,

Die Elemente	K mit $n = 1$
	Na $= 2$
	Ca $= 6$
	Ba $= 3$
	Mg $= 14$
	Al $= 28$
	Zn $= 84$
	Fe $= 112$
	Wo $= 168$
	Ag $= 54$
	Hg $= 108$ usw.

stehen ihrem *Atomfactor* nach, mit welchem Namen der Werth n gemeint seyn soll, in sehr nahen Beziehungen und bieten eine Gleichmäßigkeit dar, wie sie die oberflächliche Betrachtung der Atomzahlen und der zugehörigen specifischen Gewichte nicht ahnen läßt.

Einzelne Elemente, z. B. Mn, Cr und Au ($n = 100$), Zn und Mo ($n = 84$), besitzen gleiche Atomfactoren, bei anderen, wie bei Na, Ca und Sr; Mg, Al und Zn; Mo und Wo; Ag und Hg; Bi und Sn; J und Se; P und Bo, sind dieselben multiple Werthe. In der S. 144 folgenden Tab. I sind nun die festen Grundstoffe nach ihren specifischen Gewichten, wie dieselben als berechnet und gefunden in den vorletzten Columnen angegeben sind, geordnet und gestatten in dieser Anordnung einen Vergleich behufs weiterer Untersuchungen über obige Werthe.

Die nach der Formel (1) berechneten Atomfactoren erheischen in den meisten Fällen geringe Veränderungen in den specifischen Gewichten selbst, welche jedoch immer erst in der zweiten Stelle des Decimalbruches liegen und um so weniger beachtet zu werden brauchen, je größer die Differenzen in den aus directer Bestimmung hervorgegangenen Werthen auftreten. In einzelnen Fällen möchte man sogar versucht seyn, ersteren den Vorzug zu geben, sobald sich die Atomfactoren als so nahe bezügliche Werthe zwischen den einzelnen Elementen kund geben und man die Atomzahlen selbst als richtig voraussetzt.

Vergleichen wir nun die jedem in Tabelle I verzeichneten Grundstoff zugehörenden Zahlen für die Werthe a , n , s und versuchen es, zwischen zwei Grundstoffen ein Verhältniß festzustellen, so tritt uns, indem wir die entsprechenden Werthe für ein zweites Element mit a' , n' und s' bezeichnen, aus der Gleichung:

$$\frac{an}{s^2} = \frac{a'n'}{s'^2} = K^2$$

die *Parabelgleichung*:

$$s^2 : s'^2 = an : a'n' \quad (2)$$

entgegen, welcher zu Folge wir das Product aus Atomzahl und Atomfactor (an und $a'n'$) als Abscissen x und x' , und die specifischen Gewichte (s und s') als Ordinaten y und y' einer Parabel von sehr geringem Krümmungshalbmesser zu betrachten haben, deren Parameter nach der Formel:

$$\frac{y^2}{2x} = p$$

den geringen Werth von 0,00955 .. erhält.

Der Betrachtung dieser Linie und der Messung der Entfernungen einzelner auf derselben vertheilten Parabelpunkte möge eine kurze Betrachtung über die Bedeutung des Atomfactors n für den chemischen und physikalischen Charakter der Elemente vorausgehen.

Durch Umgestaltung der Formel (2) in die Gleichung:

$$n : n' = s^2 a' : s'^2 a$$

geht hervor, daß die Atomfactoren den Quadraten der specifischen Gewichte direct, den Atomzahlen umgekehrt proportional sind, und es ist sonach die GröÙe derselben sowohl von der Atomzahl wie vom specifischen Gewicht abhängig. Im Allgemeinen läßt sich dieser Auffassung zu Folge feststellen, daß, je größer die Atomzahl bei verhältnißmäßig kleinem specifischen Gewicht, desto kleiner der Atomfactor selbst. Die Proportionalität zwischen den specifischen Gewichten des Kaliums und Natriums ergibt sich sonach, sobald wir der Atomzahl des Natriums (= 23) den Atomfactor 2 beifügen; ein ähnliches Verhältniß stellt sich bei dem leichtesten der festen Grundstoffe, dem Lithium,

heraus, dessen berechnetes specifisches Gewicht mit dem von Bunsen gefundenen Werthe um 0,04 differirt, vorausgesetzt, daß die ihm jetzt gegebene Atomzahl $= 7,0$ richtig ist; da nun die Atomzahl wie das specifische Gewicht des Lithiums kleiner als die des Natriums sind, so muß der Atomfactor des ersteren größer seyn und mithin mindestens die Zahl 3 erreichen.

Sollten ferner die Atomfactoren für Silber und Quecksilber das angegebene Verhältniß erhalten, so mußte letzteres Metall im festen Zustande in Rechnung gebracht werden, in welchem dessen specifisches Gewicht von Regnault zu 14,4 bestimmt wurde. Dieser Zahl kommt der für dasselbe von mir berechneten $= 14,363$ so nahe, daß die Atomfactoren als geltend betrachtet werden können; denn da das specifische Gewicht des Silbers beim Gefrierpunkte des Quecksilbers um eine kaum durch das Experiment bestimmbare Größe zunimmt, so kann der berechnete Werth für letzteres $= 10,554$, welcher dem direct gefundenen 10,53 so nahe steht, als dem specifischen Gewicht des Quecksilbers im festen Zustande entsprechend angesehen werden; berechnet man nämlich aus der von Lavoisier und Laplace gegebenen Tabelle, für die lineare Ausdehnung des Silbers, dessen cubische Ausdehnung um 1° C. auf 0,00005729, so beträgt dieselbe auf 1 Ccm. Silber bei einer Erwärmung auf 35° C. 0,002 Ccm., so daß also, wenn das specifische Gewicht des Silbers bei -35° C. $= 10,554$ wäre, dasselbe bei 0° C. $= 10,533$, — eine Differenz, welche der durch Vergleich verschiedener durch directe Bestimmung gefundenen Werthe (10,43 bis 10,53) noch nicht gleich kommt. Für diejenigen Elemente, welche gleiche Atomfactoren besitzen, ist das specifische Gewicht der Quadratwurzel der Atomzahl proportional, wie sich aus Formel (2) ergibt, sobald man in dieser die für diesen Fall gleichen Atomfactoren n und n entfernt. Diefes gilt für Lithium und Barium, für Zink und Molybdän, für Nickel und Palladium, für Mangan, Chrom und Gold. In anderen Elementargruppen finden, wie schon oben angegeben, zwischen den Atom-

factoren einfache Verhältnisse statt, so daß sich z. B. die specifischen Gewichte des Siliciums und Kohlenstoffs verhalten wie die Wurzel aus der doppelten Atomzahl des ersteren zu der dreizehnfachen Atomzahl des letzteren, also:

$$s:s' = \sqrt{2a}:\sqrt{13a'}$$

oder für Bor und Kohlenstoff:

$$s:s' = \sqrt{9a}:\sqrt{26a'}$$

Es geht aus diesen Betrachtungen zur Genüge hervor, daß wir es in den Atomfactoren vor der Hand nur mit *Verhältniszahlen* zu thun haben, welche, wie die Atomzahlen, jeden Augenblick ihre Größe ändern, sobald die Einheit eine andere wird. Ihr wissenschaftlicher Werth würde an Bedeutung gewinnen, sobald ihnen, wie den zugehörigen Atomzahlen, der Wasserstoff als Einheit untergestellt werden könnte, dessen specifisches Gewicht im festen Zustande sich aber aus den zu Gebote stehenden Formeln nicht ermitteln läßt, da durch Verwandlung der Gleichung (1) in:

$$\frac{a}{K^2} = \frac{s^2}{n}$$

sich letzterer Werth zu 0,01909 berechnet, wo dann, wenn man $n = 1$ setzen wollte, sich das specifische Gewicht des festen Wasserstoffs zu 0,1382 herausstellen würde, — eine Zahl, die vorläufig als unrichtig anzusehen ist, aber jedenfalls zu dem wirklichen specifischen Gewicht desselben in einem Verhältniß steht, welches durch die Gleichung:

$$s = \sqrt{n \cdot 0,01909}$$

angedeutet ist und bestimmt werden könnte, sobald der Atomfactor des Wasserstoffs (für Kalium = 1) gefunden ist. Ebenso berechnet sich aus den von Bunsen gefundenen Atomzahlen für:

$$\text{Caesium} = 123,35$$

$$\text{Rubidium} = 85,36$$

deren specifische Gewichte nach den Formeln:

$$\text{Caesium} = s = \sqrt{n \cdot 1,239 \dots}$$

$$\text{Rubidium} = s = \sqrt{n \cdot 1,129 \dots}$$

Ist bei beiden, was aber nicht bestimmt vorauszusetzen, der Atomfactor $\equiv 1$, so besitzt:

Caesium das spec. Gew. 1,536...

Rubidium " " " " 1,276...

Dann würde der Punkt auf der Elementarparabel
für Caesium zwischen Calcium und Magnesium
für Rubidium zwischen Natrium und Calcium
zu liegen kommen.

Das aus den bisher entwickelten Formeln hervorgehende Gesetz zwischen den specifischen Gewichten und Atomzahlen der Elemente lautet daher:

Die Quadrate der specifischen Gewichte der festen Grundstoffe stehen zu dem Producte aus Atomzahl und Atomfactor in constantem Verhältniss.

Dadurch ist den festen Elementen selbst eine neue Eigenschaft beigelegt, die uns dieselben in einer eigenthümlichen Beziehung zu einander erscheinen läßt, welche letztere wieder ihren Ausdruck in der Curve findet, auf welcher die einzelnen Elementarpunkte aufgetragen sind, und aus deren Vertheilung auf derselben sich schliessen läßt, daß wohl noch die Auffindung einer großen Zahl chemischer Grundstoffe zu erwarten stehe und wozu die Nachweisung der beiden neuen Alkalimetalle in letzter Zeit uns einen Beleg mehr liefert.

Eine Parabel, wie die hier gegebene, auf welcher der entfernteste Punkt 24 Meter vom Parabelanfang liegt (das Millimeter als Einheit angenommen) ist bei so geringem Parameter der geraden Linie nahe gleich zu stellen, so daß, ohne merklichen Fehler, die Differenzen der Abscissen direct als lineare Entfernungen der Parabelpunkte betrachtet werden können, da nach der zur Berechnung ihrer Entfernung aufgestellten bekannten Formel der Punkt des Osmiums vom Parabelanfange 23,90468 Meter entfernt ist, also der Abscissenlänge $\equiv 23,904$ so gut als gleich kommt. Aus diesem Grunde sind in der letzten Reihe der Tabelle I die Entfernungen der Elemente nach der Differenz der Abscissen zusammengestellt, und es geht daraus hervor,

1) dafs die Differenzen der Entfernungen keine gleichmäfsigen sind,

2) dafs die Entfernungen einzelner Parabelpunkte oft ein Vielfaches anderer betragen, z. B.:

Kalium von Natrium sey die Entfernung = 1

so ist:

Magnesium von Calcium nahezu = 7

Nickel von Kupfer nahezu = 11

3) dafs, weil die Entfernungen ungleichmäfsig sind, sich sowohl in den ersten, wie letzten Gliedern der Elementarreihe bedeutende und geringe Entfernungen vorfinden, die zu der oben ausgesprochenen Annahme über die Existenz noch nicht bekannter Elemente berechtigen.

Zwischen dem Aluminium und Antimon liegen als bekannt anzunehmen, aufser den bereits angegebenen Nichtmetallen noch die Metalle der Cergruppe, deren specifische Gewichte und Atomzahlen zum Theil noch ganz unbestimmt sind.

Die gegenseitige Entfernung der Metalle Kupfer, Wismuth, Silber und Blei ist so bedeutend, dafs zwischen ihnen noch eine grosse Zahl unbekannter Grundstoffe inneliegend angenommen werden kann. In noch erhöhterem Grade ist dies zwischen Quecksilber, Wolfram, Gold und Platin der Fall.

Ob wir berechtigt sind, diese hypothetischen Voraussetzungen einer weiteren Prüfung zu würdigen, kann aus den bis jetzt ermittelten Beziehungen zwischen Atomzahl und specifischem Gewicht der Grundstoffe nicht genügend hervorgehen; es finden aber erstere einen Stützpunkt mehr in der Bedeutung des Werthes K in Formel (1).

Derselbe steht nämlich in sehr einfachem Verhältnifs zu dem von Kopp gefundenen Quotienten aus Molecularzahl und Dampfdichte der permanenten Dämpfe.

Bezeichnen wir unter Beibehaltung der obigen Werthe m als Molecularzahl, d als Dampfdichte eines Elementes, so ist:

$$\frac{\sqrt{an}}{s} = \frac{m}{4d} = 4K = 28,9432 \dots \quad (3)$$

also:

$$s : d = 4\sqrt{an} : m \quad (4)$$

Dieser Ausdruck, welcher eine gewisse Beziehung zwischen Dampfdichte und specifischem Gewicht der festen Körper außer Zweifel setzt, besitzt indess, wie auch die vorher gegebenen Formeln, eine nur beschränkte praktische Verwerthungsfähigkeit, weil er uns ebenfalls über die Beziehung des Atomfactors n zu den übrigen Werthen keinen genügenden Aufschluss giebt, der uns berechtigte, daraus ein neues Gesetz ableiten zu können.

Um demnach die aus den bisher entwickelten Thatsachen hervorgehenden Beziehungen der Elemente zu einander als solche festzustellen, um ferner die Annahme von der Existenz einzelner, zwischen den schon gegebenen Elementarpunkten auf der Parabel liegender noch unbekannter Grundstoffe rechtfertigen zu können, bedurfte es weiterer Untersuchungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie. Es erscheint nämlich die Voraussetzung gerechtfertigt, dafs, wenn es gelingt eine Gesetzmässigkeit zwischen den Atomzahlen und specifischen Gewichten der Verbindungen aufzufinden, wie solches bei den correspondirenden Werthen der Elemente der Fall ist, man aus der Lage der ersteren auf der sie verbindenden Curve rückwärts auf die Lage des Elementarpunktes auf der Elementarparabel zu schliessen berechtigt seyn müsse.

Zu dem Zwecke wurden zunächst die Oxyde in der Weise untersucht, dafs aus ihren Atomzahlen $(a + b)$ und aus dem specifischen Gewichte s' , deren Atomfactor n' berechnet wurde, wobei, um eine Gleichmässigkeit in den Beziehungen der Elemente zu den Oxyden aufrecht zu erhalten, dem Atomfactor des Kaliumoxyds die Zahl 1 gegeben wurde.

Die hierfür berechneten Werthe sind auf Tabelle II S. 145 enthalten, wo $(n(a + b)n' = \xi, s' = y$ die Coordinaten der Parabelpunkte ausdrücken:

Da nun nach der allgemeinen Gleichung der Parabel

$$\frac{y^2}{2x} = p, \text{ so ist auch } \frac{y^2}{2\xi} = p_1$$

mitbin

$$p : p_1 = \frac{y^2}{x} : \frac{y^2}{\xi};$$

und bezeichnen wir den Quotienten $\frac{p_1}{p} = C$ als constantes Verhältniß der Parameter für die Elementen- und Verbindungscurve, so ist

$$\frac{C y^2}{x} = \frac{y^2}{\xi} \quad (5)$$

wo x und y die Coordinaten der Elementarparabel ausdrücken. Der Werth ξ ist aber das Product aus Atomfactor n' und der Summe der Atomzahl des Metalles $= a$ und des Sauerstoffs $= b$. Die Formel (5) wandelt sich daher, unter Einsetzung der den Coordinaten entsprechenden Werthe, um in:

$$\frac{C \cdot a^2}{a n} = \frac{n'(a+b)}{S^2} \quad (6).$$

Es bleibt nun zu ermitteln übrig, welchen Einfluß der Werth b auf die dem Elemente gebörenden Factoren $a n$ und s ausübt, daß diese in die dem Oxyde angehörenden Werthe s' und n' umgewandelt werden.

Setzen wir in die Gleichung 1)

$$\begin{aligned} b &= a \\ \delta &= s \\ \varrho &= n, \end{aligned}$$

so ist

$$b = \frac{\delta^2 \cdot K^2}{\varrho}; \quad a = \frac{s^2 \cdot k^2}{n}$$

mitbin

$$\frac{C s^2}{a n} = \frac{s^2}{n' \left(\frac{s^2 \cdot k^2}{n} + \frac{\delta^2 \cdot K^2}{\varrho} \right)}$$

oder

$$\frac{s' \sqrt{a n}}{s \sqrt{C n'}} = K \left(\frac{s}{\sqrt{n}} + \frac{\delta}{\sqrt{\varrho}} \right)$$

und da nun nach Formel (1):

so ist $\frac{s}{\sqrt{an}} = K,$

$$\frac{s'}{\sqrt{Cn'}} = \left(\frac{s}{\sqrt{n}} + \frac{\delta}{\sqrt{q}} \right) \quad (7)$$

oder

$$\frac{s'}{\sqrt{Cn'}} = \frac{K}{\sqrt{a+b}} \quad (8)$$

Es ergibt sich aus diesen Ausdrücken der Einfluss, welchen ein zweites Element, hier der Sauerstoff, bei seiner Verbindung mit einem Metall, auf den physikalischen und chemischen Charakter desselben äufsert.

Es ist nicht der Werth b als solcher, d. h. das Gewicht des auf das Metall wirkenden Sauerstoffs allein, welches die Dichtigkeit eines Metalls bei seiner Oxydation ändert, denn indem sich zu dem Quotienten $\frac{s^2}{n}$ der dem Sauerstoff angehörende $\frac{\delta^2}{q}$ addirt, geht ersterer in den Quotienten $\frac{s'^2}{Cn'}$ über, durch welchen der physikalische Charakter der Verbindung ebenso ausgedrückt wird, wie andererseits die Atomzahl ($a+b$) den chemischen Werth derselben ausdrückt.

Wie aber bei der Besprechung der Elementarparabel bereits erwähnt, so ist der einer Verbindung zugehörnde Atomfactor eine *Verhältnisszahl*, welche vor der Hand eine weitere Deutung nicht zulässt und durch keinen andern, von der ursprünglichen Gleichung unabhängigen Ausdruck ersetzt werden kann, so lange nicht die Lage der Elementargase: O, H, Cl auf der Parabel ebenfalls bestimmt ist. Zur Vervollständigung meiner Untersuchungen und als Grundlagen für die Fortsetzung derselben entwickelte ich für die Chlor-, Brom-, Iod- und Cyanverbindungen, soweit deren specifische Gewichte bis jetzt bekannt sind, ähnliche Curvengleichungen, indem ich in denselben jederzeit die entsprechende Kaliumverbindung als Einheit bei der Bestimmung des Atomfactors annehme; ich stiefs aber bei diesen Untersuchungen auf Ungenauigkeiten in den An-

gaben der specifischen Gewichte, welche die einzelnen Werthe der Atomfactoren und berechneten specifischen Gewichte, zumal bei den Iodiden, etwas in Frage stellt. In wie weit es aber nun überhaupt gerechtfertigt scheint, eine Betrachtungsweise, wie die in Vorstehendem entwickelte, auf das Gebiet der physikalischen Chemie zu übertragen, glaube ich noch durch einige Belege, wie dieselben in Tabelle II detaillirt sind, erläutern zu müssen.

Behufs der Erlangung einer bedeutenden Anzahl mathematischer Unterlagen berechnete ich beim Beginn dieser Arbeit die meisten Salze einbasischer Säuren, deren specifischen Gewichte bis jetzt bekannt waren, auf Parabelpunkte für Curven, von welchen jede Salzgruppe eine bestimmte Linie bilden sollte, und bei welcher Operation ich den Atomfactor des Wassers als Einheit annahm, und fand dann für die einzelnen Curven folgende Parameter:

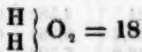
für die salpetersauren Salze ist $p = 0,0555$

„ „ cyansauren „ „ „ $= 0,0555$

„ „ chlorsauren „ „ „ $= 0,0277$

„ „ schwefelsauren „ „ „ $= 0,0277$.

Um das Wasser als Salztypus selbst in Rechnung bringen zu können, setzte ich die Molecularzahl für den Typus



in die Gleichungen ein; dadurch erhielt ich nicht nur sehr einfache Atomfactoren, sondern auch Zahlenwerthe als specifische Gewichte, welche in überraschender Uebereinstimmung zu einander und zu den physikalischen Eigenschaften der Metalle stehen.

Der Versuch, auch bei der Berechnung der Parabelpunkte für die Oxyde die Molecularzahl des Wassers zur Geltung zu bringen, scheiterte an der Unmöglichkeit, Atomfactoren von correspondirenden Werthen zu erzielen; diese Zahlen waren sämmtlich unendliche gemischte Brüche und verhinderten jeden weitem Vergleich.

Werfen wir nun einen Blick auf das im Vorhergehen-

den Entwickelte, so dürfen wir uns nicht verhehlen, daß, obgleich es vielfache Anregung zu fortgesetzten Untersuchungen bietet, dennoch erst dann alle angedeuteten Beziehungen volle Bestätigung finden können, wenn uns eine genaue Methode gegeben ist, die specifischen Gewichte der Elemente und Verbindungen in dem Zustande, in welchem solche bei chemischen Umwandlungsprocessen sich ausscheiden oder letztere sich bilden, zu bestimmen. Meine in dieser Richtung angestellten Versuche scheiterten bisjetzt an der Unmöglichkeit, die specifischen Gewichte geringer Flüssigkeitsmengen auf mehr als zwei Decimalstellen zuverlässig bestimmen zu können. Hierin allein ist auch der Grund zu suchen, warum der von mir in einer frühern Abhandlung betretene Weg, so mathematisch richtig die Grundlagen waren, auf denen er basirte, verlassen werden mußte.

Tabelle I.

	$\frac{y^3}{2x} = p = 0,00955.$		$\frac{\sqrt{an}}{s} = k = 7,2358.$		$s = y$		Differenzen der Ab- scissen
Elemente	Atom-	Atom-	$an = x$	\sqrt{an}			
	zahl a	factor n			ber.	gef.	
Li	7,0	3	21	4,582	0,633	0,593	18,2
Ka	39,2	1	39,2	6,261	0,865	0,865	6,8
Na	23,0	2	46,0	6,794	0,942	0,964—0,985	74,0
Ca	20,0	6	120,0	10,955	1,514	1,578	48,0
Mg	12,0	14	168,0	12,961	1,791	1,750	18,0
P	31,0	6	186,0	13,630	1,884	1,84 — 1,89	19,5
Ba	68,5	3	205,5	14,335	1,981	1,850	18,5
S	16,0	14	224,0	14,966	2,068	2,07	112
Si	21,0	16	336,0	18,330	2,533	2,50	12
Sr	43,5	8	348,0	18,655	2,578	2,54	30
Bo	10,5	36	378,0	19,440	2,687	2,68	5,6
Al	13,7	28	383,6	19,590	2,706	2,67	240,4
C	6,0	104	624,0	24,980	3,452	3,42 — 3,52	576,0
(Diamant)							
Se	40,0	30	1200,0	34,640	4,784	4,46 — 4,8	70,0
J	127,0	10	1270,0	35,630	4,925	4,948	380,0
As	75,0	22	1650,0	40,62	5,614	5,62 — 5,69	398,6
Te	64,0	32	2048,0	45,255	6,254	6,294	352,0
Sb	120,0	20	2400	48,990	6,770	6,718	270,0
Cr	26,7	100	2670	51,670	7,135	7,015	

Elemente	Atom-	Atom-	$an = x$	\sqrt{an}	$s = y$		Diffe- renzen der Ab- scissen
	zahl a	factor n			be- rechnet	gefunden	
Cr	26,7	100	2670	51,670	7,135	7,015	68,4
Zn	32,6	84	2738,4	52,329	7,226	7,200	11,6
Mn	27,5	100	2750	52,445	7,247	7,206	82,0
Sn	59,0	48	2832	53,213	7,354	7,300	304,0
Fe	28,0	112	3136	56,00	7,739	7,7 — 7,8	631,0
Co	29,5	128	3776	61,450	8,493	8,512	41,0
Cd	56,0	68	3808	61,708	8,528	8,54 — 8,66	56,0
Mo	46,0	84	3864	62,161	8,591	8,62 — 8,64	266,0
Ni	29,5	140	4130	64,265	8,881	8,9	54,4
Cu	31,7	132	4184,4	64,686	8,939	8,94 — 8,95	855,5
Bi	210	24	5040	70,992	9,811	9,76 — 9,8	792,0
Ag	108	54	5832	76,367	10,554	10,43 — 10,55	895,0
Pb	103,5	63	6727,5	82,100	11,330	11,32 — 11,38	58,5
Rth	52,2	130	6786	82,37	11,385	11,4	676,0
Pd	53,3	140	7462	86,38	11,940	11,950	3338,0
Hg	100	108	10800	103,920	14,363	14,400	4656,0
VVo	92	168	15456	124,32	17,182	17,2 — 18,3	4344
Au	197	100	19700	140,350	19,398	19,32	3206
Pt	98,7	232	22906	151,350	20,900	21,05	359
Jr	99,0	235	23265	152,528	21,08	21,15	639
Os	99,6	240	23904	154,600	21,366	21,40	

Tabelle II.

Oxyde.

$$p = 0,0613.$$

$$\frac{\sqrt{an}}{s} = k = 2,598.$$

Oxyde	Atomzahl ($a + b$)	Atomfactor n'	($a + b$) n'	berechnet s'	gefunden
HO	9	0,75	6,75	1	1
KO	47,2	1	47,2	2,644	2,656
CaO	28,0	2,5	70,0	3,22	3,16
NaO	31,0	2	62,0	2,992	2,805
MgO	20,0	5	100,0	3,844	3,640
SrO	51,8	3	155,4	4,792	4,611
ZnO	40,6	5	203,0	5,479	5,63
CuO	39,7	7	277,9	6,408	6,38
SnO	67,0	4,5	361,5	6,675	6,666
AgO	116,0	4	464	8,281	8,255
PbO	111,5	5,25	585,375	9,300	9,36
HgO	108,0	8,0	864	10,30	10,29

Chloride.

$$p = 0,02652.$$

$$\frac{V_{an}}{s} = k = 4,3415.$$

Chloride	Atomzahl (a + b)	Atomfactor n'	(a + b) n' = x'	berechnet s'	gefunden
(H ₂ N) Cl	53,5	1	53,5	1,708 (?)	1,53
K Cl	74,7	1	74,7	1,998	1,998
Na Cl	58,5	1,5	87,75	2,157	2,16
Mg Cl	47,5	2	95,00	2,253	2,251
Zn Cl	68,1	2	136,20	2,688	2,753
Sr Cl	79,3	2	158,6	2,901	2,960
Cd Cl	91,5	2,75	251,525	3,688	3,625
Ba Cl	104,0	2,5	260,000	2,901	3,851
Hg Cl	135,5	4	542,0	3,653	5,424
Ag Cl	143,5	4	574,0	5,518	5,48 —5,55
Pb Cl	139,0	4,5	625,5	5,760	5,68 —5,80
Hg ₂ Cl	235,5	4	942,0	7,069	6,992

Bromide.

$$p = 0,02727.$$

Bromide	Atomzahl (a + b)	Atomfactor n'	(a + b) n' = x'	berechnet s'	gefunden
(H ₂ N) Br	98,0	1	98	2,312	2,26 —2,38
K Br	119,2	1	119,2	2,550	2,41 —2,69
Na Br	103,0	1,5	154,5	2,903	3,079
Ca Br	100,0	2	200,0	3,299	3,32
Zn Br	112,6	2	225,2	3,505	3,643
Sr Br	123,5	2,25	277,875	3,893	3,962
Ba Br	148,5	2,25	334,125	4,269	4,230
Cd Br	136,0	3,00	408,000	4,717	4,7 —4,9
Hg Br	180,0	3,50	630,000	5,862	5,92
Ag Br	188,0	4,00	752,000	6,412	6,39 —6,43
Hg ₂ Br	280,0	3,50	980,000	7,311	7,307

Iodide.

$$p = 0,02846.$$

Iodide	a + b	n'	n'(a + b)	berechnet s'	gefunden
(H ₂ N) J	145,0	1,0	142,0	2,488	2,498
K J	166,2	1,0	166,2	3,076	3,076
Na J	150,0	1,5	225,0	3,579	3,450
Sr J	170,5	2,0	341,0	4,406	4,415
Cd J	183,0	2,0	366,0	4,565	5,764

Iodide	$a + b$	n'	$n'(a + b)$	berechnet	gefunden
BaJ	195,5	2,0	391,0	4,718(?)	4,917
ZnJ	159,6	2,5	399,0	4,766	4,696
AgJ	235,0	2,5	587,5	5,778	5,6 — 5,65
HgJ	227,0	3,5	681,0	6,226	6,257
PbJ	230,5	3,0	691,5	6,274	6,158
Hg ₂ J	327,0	3,0	981,0	7,473	7,65

Salpetersaure Salze.

$$p = 0,0555. \quad \frac{V(a+b)n'}{s'} = 4,242.$$

Formel	$(a + b)n' = x$	berechnet	gefunden
(H ₄ N)O, NO ₂	80 . 0,75	1,825	1,791
NaO, NO ₂	85 . 1	2,173	2,268
KONO ₂	101,2 . 0,75	2,077	2,087
CaO . NO ₂	82,0 . 1,25	2,396	2,472
SrO . NO ₂	105,8 . 1,5	2,969	2,962
BaO . NO ₂	103,0 . 1,5	3,298	3,23
PbO . NO ₂	165,5 . 2,25	4,548	4,509
AgO . NO ₂	170,0 . 2	4,347	4,328

Cyansaure Salze.

$$p = 0,0555. \quad \frac{V(a+b)n'}{s'} = 4,242.$$

Formel	$(a + b)n' = x$	berechnet	gefunden
KO . CyO	81,2 . 1	2,124	2,048
AgO . CyO	150,0 . 2	4,0825	4,004

Chlorsaure Salze.

$$p = 0,0277. \quad \frac{V(a+b)n'}{s'} = 4,242.$$

Formel	$(a + b)n' = x$	berechnet	gefunden
KO . ClO ₂	122,7 . 0,75	2,361	2,350
NaO . ClO ₂	106,5 . 1,0	2,432	2,467
AgO . ClO ₂	191,5 . 1,75	4,415	4,430

Schwefelsaure Salze.

$$p = 0,0277.$$

Formel	$(a + b) n' = x$	berechnet	gefunden
$(H, N) O . SO_3$	66 . 0,75	1,658	1,771
$K O . SO_3$	87,2 . 1,5	2,696	2,658
$Na O . SO_3$	71,0 . 2,0	2,809	2,793
$Ca O . SO_3$	68,0 . 2,0	2,749	2,85
$Sr O . SO_3$	91,0 . 3,0	3,911	3,7 —3,9
$Ba O . SO_3$	116,5 . 3,0	4,466	4,476
$Pb O . SO_3$	151,5 . 5,0	6,487	6,3
$Fe O SO_3 + 7 HO$	139,0 . 0,5	1,965	1,9
$Mg O SO_3 + 7 HO$	123,0 . 0,5	1,848	1,75
$Zn O SO_3 + 7 HO$	143,6 . 0,5	1,997	1,9 —2,1
$Ni O SO_3 + 7 HO$	140,5 . 0,5	1,975	1,924 —2,4
$Mn O SO_3 + 7 HO$	138,5 . 0,5	1,961	2,09
$Na O SO_3 + 10 HO$	161,0 . 0,5	1,492	1,481

(Fortsetzung folgt als II. Theil.)

VIII. Ueber den Einfluss, den die Unebenheiten
der Erdoberfläche und des Meeresbodens auf die
Veränderung des Niveaus des Meeres ausüben;
von G. R. Dahlander,

Lehrer der Physik an der höheren Gewerbschule zu Gothenburg.

1.

In der Mechanik des Himmels ist bewiesen, dass wenn die Erde ursprünglich in einem flüssigen Zustande gewesen wäre, sie die Form eines nach den Polen hin etwas abgeplatteten Sphäroids angenommen haben würde. Man könnte deshalb glauben, dass der Theil der Erde, welcher noch flüssig ist, nämlich das Meer, einen Theil eines solchen Sphäroids ausmachen müsste. Verschiedene Ursachen bewirken jedoch bedeutende Abweichungen von dieser sphäroidalen

Normalform des Meeres. Man kann diese Abweichungen in drei Hauptklassen eintheilen, nämlich in zufällige, periodische und beständige. Die *zufälligen* werden durch Winde hervorgerufen, und ebenso gehört hieher die von Schul-ten 1806 entdeckte und später von Anderen bekräftigte merkwürdige Thatsache, daß wenn der Luftdruck wächst, die Meeresoberfläche sinkt, und wieder steigt, wenn der Luftdruck abnimmt. Die *periodischen* Abweichungen entstehen hauptsächlich durch Ebbe- und Fluth-Phänomene. Aufser diesen veränderlichen Verrückungen der Meeresoberfläche giebt es jedoch andere beständig gleich oder beinahe gleich wirkende Ursachen, welche bedeutende beständige Abweichungen von der sphäroidalen Form der Oberfläche hervorbringen. Solche Ursachen sind Meeresströme, der ungleich vertheilte Wasserzufluß und Abdunstung, sowie endlich der Einfluß, welchen die Anziehungskraft der Berge ausübt. Es ist die letztgenannte Wirkung, die wir hier betrachten wollen.

Es ist eine deutliche Folge der allgemeinen Gravitation und der Gesetze für das Gleichgewicht von Flüssigkeiten, daß sowohl die Unebenheiten der Erdoberfläche wie die des Meeresbodens die Form der Meeresoberfläche verändern. Auf der einen Seite bewirken die Berge eine Erhöhung der Wasseroberfläche in ihrer Nachbarschaft, und auf der anderen Seite bewirkt jede Senkung des Meeresbodens, eine Senkung der Wasseroberfläche darüber, wobei stets das die Vertiefung ausfüllende Wasser eine geringere Attraction ausübt als die, welche durch den ebenen Boden entstehen würde. Kurz jede, wenn auch unbedeutende, Abweichung der Erdoberfläche oder des Meeresbodens von der normalen Form, jede Erhöhung und Senkung derselben und ihre Dichtigkeitsveränderung, spiegelt sich gleichsam in verringertem Maafsstabe ab durch eine entsprechende Höhenveränderung beim Wasser.

Was nun hier angeführt worden ist, ist eine so einfache und unmittelbare Folge des allgemeinen Gravitationsgesetzes, daß es natürlich bekannt war, wenn auch nicht direct aus-

gesprochen, so lange dieses Gesetz bekannt war. Es scheint jedoch, als habe man diese Unebenheit der Meeresoberfläche für so äusserst gering angesehen, dass man nie Rücksicht darauf zu nehmen brauchte. Meines Wissens ist Pratt in Calcutta der, welcher zuerst eine Berechnung hierüber versucht hat ¹⁾. Im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Abweichung, welche bei der Lothlinie in Indien durch die Attraction der Himalaya-Bergkette entsteht, hat er berechnet, dass die Meeresoberfläche bei Karachi, nahe der Mündung des Indus, nicht weniger als 643 engl. Fufs höher steht als bei Cap Comorin. Dieses unerwartet grosse Resultat zeigt, welchen bedeutenden Einfluss die Unebenheiten der Erdoberfläche auf das Niveau des Meeres ausüben können. Freilich ist der genannte Höhenunterschied der grösste, der wohl vorkommen kann, aber das zeigt deutlich, dass auch die Meeresoberfläche ihre nicht unbedeutenden Berge und Thäler enthält. Pratt scheint freilich nicht eine weitere Aufmerksamkeit auf das gewonnene Resultat zu richten, aber es scheint mir, als wenn dasselbe in verschiedenen Hinsichten von grosser Bedeutung wäre. Ich werde, um das zu zeigen, auf einige Gelegenheiten aufmerksam machen, wo die Höhenveränderung beim Wasser, hervorgerufen durch die Attraction der Berge, von ganz bedeutendem Einfluss seyn kann, und wo es deshalb wichtig seyn kann, sie zu kennen.

Wenn man bei einer grösseren Nivellirung, vorgenommen um den Höhenunterschied zweier Gewässer zu untersuchen, einen Endstationspunkt in der Nähe einer bedeutenderen Bergmasse wählt, so kann dadurch ein merkbarer Fehler in dem erhaltenen Resultate vorkommen, indem durch die Attraction des Berges das Wasser in seine Nähe aufgezogen wird.

Die Angaben, die man über den Abstand verschiede-

1) *Philosophical Transactions of the Royal Society for the year 1859, V. 149, part. II, p. 792*, ebenso in einer besondern Abhandlung: *A Treatise on Attraction, Laplace's functions and the figure of the earth, p. 108.*

ner Punkte der Erdoberfläche über dem Niveau des Meeres hat, müssen als ganz unsicher angesehen werden, da man die Abweichungen von der Normalform nicht kennt, welche das Meer an den Stellen bietet, von denen man bei der Höhenbestimmung ausgegangen ist.

Dafs man ungleiche Mittelbarometerhöhen für ungleiche Stellen der Erde unter gleicher Breite und reducirt zur Meeresoberfläche erhalten hat, könnte wohl zum Theil auf dem Aufziehen von dem Mittelniveau der letzteren beruhen, in Folge dessen man deutlich für die Stellen, wo die Aufziehung bedeutend war, eine zu niedrig reducirte Mittelbarometerhöhe erhalten hat. Ich mufs in dieser Hinsicht auf Calcutta und Macao aufmerksam machen, welche beinahe dieselbe Breitenlage haben; an dem erstern Orte ist die Mittelbarometerhöhe 758,86 Millm., an dem letzteren 762,99. Dieser Unterschied möchte wohl zum Theil auf der bedeutenden Erhöhung beruhen, welche das Wasser durch die Attraction des Himalaya-Gebirges erfahren hat.

Man sieht endlich leicht ein, dafs man in derselben Weise, wie man durch die Abweichung der Lothlinie durch einen Berg auf die Mitteldichtheit bei der Erde schliessen kann, auch diese Mitteldichtheit bestimmen kann, wenn es auf die eine oder die andere Weise gelingt mit ziemlicher Genauigkeit die Veränderung in dem Niveau des Wassers zu ermitteln, welche durch die Attraction einer Bergmasse zwischen zwei Stellen stattfindet. Man würde in dieser Weise eine neue Methode für die Bestimmung der Mitteldichtheit der Erde erhalten. Es würde interessant seyn die Mittelbarometerhöhen für Cap Comorin und Karachi mit einander zu vergleichen mit Rücksicht auf die den ungleichen Breitenlagen entsprechenden Mittelbarometerhöhen. Jedoch vermißt man leider, meines Wissens, des Observationsmateriales darüber.

Man findet aus allem diesen, dafs es wohl verdient die Erhöhung der Wasseroberfläche zu untersuchen, welche durch ungleich geformte Körper hervorgerufen wird, und zwar sowohl für die Anwendungen als auch als ein inter-

essantes Problem in der analytischen Mechanik. Ich werde hier die ersten Elemente dieses neuen Zweiges der Hydrostatik vorlegen.

2.

Wir werden uns in dem Folgenden darauf beschränken die Wirkung zu betrachten, welche ungleiche Körper auf eine ursprünglich ebene Wasseroberfläche ausüben. Dieses kann ohne merkbaren Fehler bei der Meeresoberfläche angenommen werden, wenn nicht die Basis des anziehenden Körpers sehr groß ist, und wenn man nicht den Unterschied zwischen Punkten bestimmt, die in einer großen Entfernung von einander belegen sind.

Man nimmt als Anfang für ein rechtwinkliges Coordinatensystem einen auf der ursprünglich ebenen Wasseroberfläche belegenen Punkt an, sowie die z Axe als vertical, wobei die x und y Axen in der Wasseroberfläche zu liegen kommen. Bezeichnet man nun die Componenten der Attraction mit X , Y und Z , so wird die Gleichgewichts-Gleichung für die perturbirte Wasseroberfläche

$$X dx + Y dy + Z dz + g dz = 0 \quad . \quad . \quad (1)$$

X , Y , Z sollten hier eigentlich die Componenten der Anziehung sowohl für den perturbirenden Körper wie für den Theil der Wasseroberfläche bezeichnen, welcher über dem ursprünglichen Niveau ist, man kann aber ohne wesentlichen Fehler den letztgenannten Theil der Anziehung bei Seite lassen. Bezeichnet man nun mit m , n , p die Coordinaten für ungleiche Punkte des Körpers, mit ρ seine Dichtigkeit, sowie mit k die Attractionsconstanten, so wird das Potential

$$V = \rho k \iiint \frac{dm dn dp}{V(x-m)^2 + (y-n)^2 + (z-p)^2} \quad (2)$$

woraus folgt

$$X = -\frac{dV}{dx}, \quad Y = -\frac{dV}{dy}, \quad Z = -\frac{dV}{dz} \quad . \quad . \quad (3)$$

Durch Einsetzung in Gleichung (1) erhält man nach der Integration

$$-V + gz = \text{Const.}$$

Wenn V_0 derjenige Werth des Potentials ist, welcher der Wassererhöhung z_0 entspricht, so wird

$$z - z_0 = \frac{1}{g} (V - V_0) \quad (4)$$

Die Gleichung (4) wird dann die Formel, welche die Wassererhöhung an verschiedenen Punkten bestimmt, nachdem man aus Gleichung (2) V als Function von x, y, z bestimmt hat.

Je größer x und y sind, desto kleiner werden die entsprechenden Werthe von V und z . Wenn man daher die Erhöhung des Wassers mit der für einen mehr entfernt gelegenen Punkt vergleicht, so kann man ohne merkbaren Fehler z_0 und V_0 beide gleich mit 0 setzen. Dann wird

$$z' = \frac{V'}{g} \quad (5)$$

wenn wir mit z' und V' die entsprechenden Werthe von z und V bezeichnen. Diese Erhöhung des Wassers wollen wir mit totale Erhöhung bezeichnen.

3.

Wir wollen nun zuerst den einfachen Fall betrachten, daß eine Halbsphäre so auf die Wasseroberfläche gestellt ist, daß ihr Mittelpunkt und die ganze ebene Oberfläche darin ist. Wir nehmen an, daß ihre Masse M ist, sowie ihr Radius r . Wenn der Anfang im Mittelpunkte ist, so wird das Potential für einen Punkt in der Wasseroberfläche

$$V = \frac{Mk}{\sqrt{x^2 + z^2}}.$$

Aber nun ist z sehr klein an der Seite von x , so daß es ohne merkbaren Fehler bei Seite gelassen werden kann, woraus

folgt $V = \frac{Mk}{x}$. Wir erhalten also

$$z - z_0 = \frac{Mk}{g} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right)$$

sowie

$$Z' = \frac{Mk}{gx}$$

als totale Erhöhung.

Dieser Ausdruck zeigt, daß der Meridian für die Rotationsoberfläche, welche die Form der Wasseroberfläche

ausmacht, eine gleichseitige Hyperbel ist, deren Asymptoten eine horizontale und eine verticale Linie sind, welche durch den Mittelpunkt gehen.

Die Erhöhung des Wassers an der Oberfläche der Sphäre wird annähernd

$$z' = \frac{2}{3} \frac{\pi \rho k r^2}{g}.$$

Wir nehmen z. B. an, daß $r = 10,000$ engl. Fufs, sowie daß ρ mit der halben Mitteldichtheit der Erde gleich ist, welches ungefähr der Dichtheit des Granites entspricht. Dann ist ¹⁾

$$\frac{\rho k}{g} = \frac{0,434 \cdot \pi}{569 \cdot 180 \cdot 60 \cdot 60}$$

wonach an der Oberfläche der Sphäre

$$z' = 0,775 \text{ engl. Fufs.}$$

4.

Nehmen wir nun an, daß wir die Niveauveränderung bestimmen wollen, welche eine Sphäre, die unter die Wasseroberfläche gesenkt ist, auf dieselbe ausübt. Ist die Dichtigkeit der Sphäre gröfser als die des Wassers, so muß sie deutlich eine Erhöhung desselben bewirken, welche bei der Lothlinie durch den Mittelpunkt am gröfsten ist; ist aber ihre Dichtigkeit geringer als die des Wassers, so muß sie eine Senkung bewirken, welche am gröfsten bei der genannten Lothlinie ist. Läßt man nun die Tiefe des Mittelpunktes unter der Oberfläche h seyn, sowie x die Entfernung der Lothlinie von irgend einem Punkte an der Wasseroberfläche, so wird das Potential

$$V = \frac{Mk}{\sqrt{h^2 + x^2}}$$

woraus

$$z - z_0 = \frac{Mk}{g} \left(\frac{1}{\sqrt{h^2 + x^2}} - \frac{1}{\sqrt{h^2 + x_0^2}} \right)$$

sowie die totale Erhöhung

$$z' = \frac{Mk}{g} \frac{1}{\sqrt{h^2 + x^2}}$$

1) Pratt, *Treatise on Attraction etc.* p. 47.

Die Erhöhung an der Lothlinie durch den Mittelpunkt wird

$$z' = \frac{Mk}{hg}.$$

Wenn man die Gleichung für den Meridian auf eine horizontale x Axe und eine verticale z Axe überführt, so wird dieselbe, wenn man $\frac{hM}{g} = n^2$ setzt:

$$z^2 = n^4 \frac{1}{x^2 + h^2} \text{ oder } x^2 z^2 + h^2 z^2 = n^4.$$

Der Meridian ist also eine Curve des vierten Grades. Seine Tangente im Punkt $x=0$ ist horizontal. Die Curve hat zwei Inflexionspunkte

$$x = \pm h \sqrt{\frac{1}{3}}, \quad z = \frac{n^2}{h} \sqrt{\frac{1}{3}}.$$

Ihre Entfernung von der Lothlinie ist also unabhängig von der Masse der Sphäre und ist nur abhängig von der Tiefe derselben unter der Wasseroberfläche.

Die hier entwickelten Formeln gelten eigentlich, wenn die Dichtigkeit der Sphäre gröfser ist als die des Wassers, und M bezeichnet dann den Unterschied der Masse der Sphäre und eines damit gleich grofsen Volumens Wasser. Ist ferner die Dichtigkeit geringer als die des Wassers, so braucht man nur das Zeichen für z zu verändern, sowie M den Unterschied zwischen der Masse des fortgedrängten Wasservolumens und der der Sphäre seyn zu lassen, so gelten auch dieselben Formeln für diesen Fall.

5.

Wir wollen nun untersuchen, welche Einwirkung eine cylindrische Stange, welche mit dem einen Ende in der Wasseroberfläche steht, auf dieselbe ausübt. Man nimmt an, dafs die Stange einen so kleinen Radius im Vergleich mit ihrer Länge hat, dafs man annehmen kann, dafs die Anziehung von ihrer Axe ausgeht. Man nimmt als die Länge der Stange h an, und als Durchschnittsfläche a , sowie als Dichtigkeit ρ .

Wenn die Stange über der Wasseroberfläche steht,

oder wenn ihre Dichtigkeit, wenn sie unter der Oberfläche ist, gröfser als die Dichtigkeit des Wassers ist, so bewirkt sie eine Erhöhung der Wasseroberfläche. Ist aber die Dichtigkeit geringer als die des Wassers, so entsteht eine Senkung, wenn die Stange unter der Wasseroberfläche ist. Im letztgenannten Falle bezeichnet ϱ den Unterschied der Dichtigkeiten des Wassers und der Stange. Man findet nun

$$V = \varrho ak \int_0^h \frac{dp}{\sqrt{x^2 + p^2}} = \varrho ak \log \text{nat.} \left(\sqrt{1 + \frac{h^2}{x^2}} + \frac{h}{x} \right)$$

woraus folgt

$$z - z_0 = \frac{\varrho ak}{g} \log \text{nat.} \left(\sqrt{1 + \frac{h^2}{x^2}} + \frac{h}{x} \right)_{x_0}$$

und die totale Erhöhung

$$z' = \varrho ak \log \text{nat.} \left(\sqrt{1 + \frac{h^2}{x^2}} + \frac{h}{x} \right).$$

Nimmt man an $\cot \varphi = \frac{x}{h}$, so wird dieser letzte Ausdruck vereinfacht. Man findet nämlich

$$\cot \frac{1}{2} \varphi = e^{\frac{gz'}{\varrho ak}}.$$

φ bezeichnet hier den Winkel, welchen die Linie zwischen einem Punkt der Oberfläche und dem Endpunkt der Stange mit der Verticallinie bildet.

6.

Nehmen wir nun an, dafs die Stange statt dessen an der Wasseroberfläche in horizontaler Stellung angebracht ist, und dafs, wie vorher, ihre Querdimensionen an der Seite ihrer Länge können aufser Acht gelassen werden, so dafs man ohne merkbaren Fehler die Anziehung als von ihrer Axe ausgehend ansehen kann. Nehmen wir die Durchschnittsfläche der Stange als a , ihre Länge als $2l$ und ihre Dichtigkeit als ϱ . Der Anfang wird in der Mitte der Axe der Stange angenommen, sowie die x Axe als winkelrecht mit derselben. Das Potential wird dann

$$K = \rho k a \int_{-l}^l \frac{dn}{\sqrt{x^2 + (y-n)^2}} = \rho k a \log \text{nat.} \left(\frac{\sqrt{x^2 + (l+y)^2} - (l+y)}{\sqrt{x^2 + (l-y)^2} + (l-y)} \right)$$

woraus folgt

$$z' = \frac{\rho h a}{g} \log \text{nat.} \left(\frac{\sqrt{x^2 + (l+y)^2} - (l+y)}{\sqrt{x^2 + (l-y)^2} + (l-y)} \right).$$

Man kann diesen Ausdruck unter eine etwas einfachere Form bringen, wenn der Abstand des Punktes (x, y) von den Endpunkten der Stange mit r und r' bezeichnet wird, und man annimmt

$$l + y = s \text{ und } l - y = s'.$$

Dann wird nämlich

$$\frac{r-s}{r'+s'} = e^{\frac{gz'}{ka}}.$$

Es muß jedoch bemerkt werden, daß diese Formeln nur für die Punkte als richtig angesehen werden können, welche sich in einer so großen Entfernung von der Stange befinden, daß die Querdimensionen derselben an der Seite des Abstands übergangen werden können.

7.

Wir wollen nun die Wirkung eines Cylinders betrachten, der an der Wasseroberfläche aufgestellt ist. Die Höhe des Cylinders wird als unbedeutend angenommen im Vergleich mit dem Radius, so daß man die Anziehung als von einer Cirkelfläche ausgehend ansehen kann. Man lasse den Radius des Cylinders r seyn, seine Höhe h und seine Dichtigkeit ρ . Der Anfang wird im Mittelpunkt angenommen. Man findet

$$V = 2 \rho h k \int_{-r}^r dm \int_0^{\sqrt{r^2 - m^2}} \frac{dn}{\sqrt{(x-m)^2 + (y-n)^2}} \\ = 2 \rho h k \int_{-r}^r \log \text{nat.} \left(\sqrt{1 + \frac{r^2 - m^2}{(x-m)^2}} + \frac{\sqrt{r^2 - m^2}}{x-m} \right) dm$$

sowie

$$z' = \frac{2 \varrho k h}{g} \int_{-r}^r \log \text{nat.} \left(\frac{\sqrt{x^2 - 2mx + r^2} + \sqrt{r^2 - m^2}}{x - m} \right) dm.$$

Die größte Höhenveränderung findet am Umkreise des Cylinders statt, und wird

$$z' = \frac{2 \varrho k h r^2}{g} \int_{-1}^1 \log \text{nat.} \left(\frac{\sqrt{2+V} + \sqrt{1+u}}{\sqrt{1-u}} \right) du.$$

Wir finden demnach, dafs diese größte Höhenveränderung mit der Masse des anziehenden Cylinders proportional ist.

8.

Nehmen wir nun ein rechtwinkliges Parallelepipid an, dessen Seiten $2a$, $2b$ und $2c$ sind. Wir werden zuerst diesen Körper unter der Annahme bestimmen, dafs sein Mittelpunkt in der Wasserfläche ist, sowie dafs zwei Seitenflächen mit derselben parallel sind. Die z Axe ist vertical, und die x und y Axen parallel mit den Kanten $2a$ und $2b$. Das Potential kann dann, wie Röthig¹⁾ gezeigt hat, in rationaler Weise durch Logarithmen und Arc tang ausgedrückt werden. Er findet nämlich

$$V = \frac{k \varrho}{8} \Sigma \varphi(a + \varepsilon x, b + \varepsilon' y, c + \varepsilon'' z),$$

wo ε , ε' , ε'' die Werthe $+1$ und -1 haben, und die Summe sich auf die acht Glieder erstreckt, welche man dadurch erhält, dafs den Gröfsen ε , ε' , ε'' ihre verschiedenen Werthe beigelegt werden; und ferner, wenn α , β , γ irgend welche reelle Gröfsen bezeichnen und man annimmt

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \delta^2,$$

so ist die Function φ die folgende

$$\begin{aligned} \varphi(\alpha, \beta, \gamma) = & 4 \beta \gamma \log \text{nat.} \frac{\delta + \alpha}{\delta - \alpha} - 4 \alpha^2 \arctan \frac{\beta \gamma}{\delta \alpha} \\ & + 4 \gamma \alpha \log \text{nat.} \frac{\delta + \beta}{\delta - \beta} - 4 \beta^2 \arctan \frac{\gamma \alpha}{\beta \delta} \\ & + 4 \alpha \beta \log \text{nat.} \frac{\delta + \gamma}{\delta - \gamma} - 4 \gamma^2 \arctan \frac{\alpha \beta}{\gamma \delta}. \end{aligned}$$

Wir können aber bei Bestimmung des Werthes des Poten-

1) Journal für reine und angewandte Mathematik. Bd. 58 S. 249.

tials für einen Punkt in der Wasseroberfläche ohne merk-
baren Fehler $z = 0$ setzen. Ferner, wenn wir ein Paral-
lelepiped in Betrachtung nehmen, dessen Basis in der Was-
seroberfläche liegt und das nur die halbe Höhe des erste-
ren c hat, so muß das Potential für einen Punkt in der
Wasseroberfläche die Hälfte des eben gefundenen Werthes
für V seyn, und wir erhalten

$$\begin{aligned} V &= \frac{kq}{16} \Sigma \varphi(a + \varepsilon x, b + \varepsilon' y, c) \\ &= \frac{kq}{8} [\varphi(a + x, b + y, c) + \varphi(a + x, b - y, c) \\ &\quad + \varphi(a - x, b + y, c) + \varphi(a - x, b - y, c)]. \end{aligned}$$

Woraus folgt

$$\begin{aligned} z' &= \frac{kq}{8g} [\varphi(a + x, b + y, c) + \varphi(a + x, b - y, c) \\ &\quad + \varphi(a - x, b + y, c) + \varphi(a - x, b - y, c)]. \end{aligned}$$

Wenn man die Erhöhung des Wassers nach der x Axe
bestimmt, so erhält man

$$z' = \frac{kq}{4g} [\varphi(a + x, b, c) + \varphi(a - x, b, c)]$$

und nach der y Axe

$$z' = \frac{kq}{4g} [\varphi(a, b + y, c) + \varphi(a, b - y, c)].$$

Die totale Erhöhung des Wassers in der Mitte der Seite
 $2a$ findet man als

$$z' = \frac{kq}{4g} \varphi(2a, b, c)$$

und in der Mitte der Seite $2b$

$$z' = \frac{kq}{4g} \varphi(a, 2b, c).$$

Endlich wird die Erhöhung an den vier Ecken

$$z' = \frac{kq}{4g} \varphi(2a, 2b, c).$$

Wir wollen als Beispiel die totale Erhöhung des Wassers
berechnen, welche durch ein Prisma von 100,000 engl. Fufs
Länge und Breite, sowie 10,000 Fufs Höhe entsteht, dessen
Dichtigkeit als gleich mit der des Granites angenommen
wird. Dann ist

$$\varphi(2a, b, c) = \varphi(100,000, 50,000, 10,000)$$

$$\delta = 112,250 \varphi$$

$$\varphi(2a, b, c) = 4\,0000\,0000 \cdot 13,1475$$

$$z' = 4,8874 \text{ engl. Fufs.}$$

Wir haben hier angenommen, dafs der Theil des Parallelepipeds, dessen Anziehung wir betrachtet haben, sich ganz und gar über dem Wasser befand und nur mit der Basis dasselbe berührte. Sollte aber ein Theil des Parallelepipeds unter dem Wasser seyn, so hat man anstatt ρ für denselben den Unterschied zwischen der Dichtigkeit des Parallelepipeds und des Wassers anzunehmen.

9.

Wir wollen zum Schluß die Veränderung betrachten, welche die Oberfläche einer Flüssigkeit durch die Anziehung der Flüssigkeit selbst erleiden kann. Als Beispiel wird angenommen, dafs die Flüssigkeit ein halbsphärisches Gefäfs anfüllt, welches mit der Kante horizontal steht, und dessen Dicke so unbedeutend ist, dafs die durch das Gefäfs entstehende Anziehung übergangen werden kann.

Wenn keine Perturbation stattfände, so würde die Oberfläche der Flüssigkeit, vorausgesetzt, dafs das Gefäfs nicht allzu groß wäre, als eben angesehen werden können. Aber durch die Anziehung, welche die Flüssigkeit auf die Theile in der Oberfläche ausübt, wird dieselbe convex, und wir wollen nun seine Form bestimmen.

Da die Abweichung von der normalen Form bei der Oberfläche stets höchst unbedeutend wird, können wir für die Bestimmung des Potentials annehmen, dafs die Flüssigkeit eine vollkommene Halbsphäre ausmacht. Wenn die Dichtigkeit ρ ist und wir nehmen den Anfang im Mittelpunkt an, so wird das Potential

$$V = \frac{1}{3} \pi k \rho x^2,$$

woraus man findet, dafs

$$z' = \frac{1}{g} \frac{\pi k \rho x^2}{g}$$

den Höhenunterschied zwischen dem höchsten Punkt der Oberfläche und einem in der Entfernung x davon befind-

lichen Punkt bestimmt. Man findet also, daß die Oberfläche die Form eines Rotationsparaboloïdes annimmt, dessen Figurenaxe die z -Axe ist. (Der Einfluß der Masse der Hohlkugel wird nicht berücksichtigt.)
Nehmen wir nun als numerisches Beispiel eine Halbkugel aus Quecksilber an, dessen Radius 1 engl. Fuß ist. Die Erhöhung der Mitte über den Kanten wird dann $z' = 0,00000001855$ engl. Fuß.

Gothenburg den 8. Febr. 1861.

IX. Ueber die transversalen Schwingungen belasteter Stäbe;
von Ferdinand Lippich,
Assistenten an der Universitäts-Lehrkanzel der Physik zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 31. October 1861. Mitgetheilt vom Herrn Verf. aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie Bd. XLV.)

I. Theoretische Herleitung der wichtigsten Relationen.

Die Veränderung der Schwingungsdauer, die ein elastischer Stab im Allgemeinen erleiden muß, wenn man in irgend einem Punkte desselben eine träge Masse befestigt, deren Elasticitätskräfte bei der Bewegung des Stabes nicht in Wirksamkeit treten, kann nicht aus den von Poisson in seinem bekannten Memoir *sur l'équilibre et le mouvement des corps élastiques* gegebenen allgemeinen Gleichungen gefolgert werden, weil darin der ganze Körper als elastisch vorausgesetzt wird. Es wird daher nothwendig seyn, diese Veränderung aus einer besondern Betrachtung herzuleiten. Jene kann aber, da einerseits die die Bewegung unterhaltenden Kräfte dieselben bleiben, anderseits, indem man von der Schwerkraft absieht, keine neuen eingeführt werden, nur in einer Vergrößerung der Schwingungsdauer bestehen, die gleichen Stellenzeiger der Ton-

höhen ¹⁾ in dem belasteten und unbelasteten Stabe vorausgesetzt.

Der Einfluß der Masse wird von ihrer Größe, der Art ihrer Vertheilung und der Lage ihres Befestigungspunktes abhängen, und sollen die folgenden Betrachtungen die bei diesem Probleme in Frage gestellten Größen auch in ihrer Abhängigkeit von den eben genannten Umständen darstellen.

Es seyen x, y die Coordinaten irgend eines Punktes der Mittellinie des Stabes zur Zeit t , und die Bewegung der einzelnen Punkte erfolge parallel der Axe der y ; die Länge des Stabes werde mit l bezeichnet, mit m die Masse desselben um den Punkt (x, y) , und φ die Fläche seines Querschnittes, δ die Dichte und q das erforderliche Gewicht, um die Länge eines solchen Stabes zu verdoppeln, endlich r das Trägheitsmoment des Querschnittes in Bezug auf die durch seinen Schwerpunkt gehende, auf der y senkrechte Gerade beziehen sich gleichfalls auf den Punkt (x, y) . Für den in seiner Ruhelage geradlinigen, oder doch nur sehr wenig gekrümmten Stab, dessen Mittellinie dann mit der Axe der x zusammenfällt, gelangt man durch Anwendung des d'Alembert'schen Principes bekanntlich zu der Gleichung:

$$(1) \quad \frac{q}{y} r \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} = - \sum_x m \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} (x - x),$$

wenn sich x, y, m auf Punkte beziehen, für welche $x > x$, und keine äußeren Kräfte auf den Stab wirken. Die Summe im zweiten Theil der Gleichung möge nun in zwei Partien zerlegt werden: 1) den eigentlichen Stab, der von constanter Dichte und constantem Querschnitt vorausgesetzt wird; 2) die an den Stab befestigte Masse M mit den Coordinaten a, b ihres Befestigungspunktes und der Coordinaten x, y irgend eines Massenelementes m betreffend.

Aus der Art und Weise, wie Gleichung (1) hergeleitet wird, sieht man dann, daß an dem Stab zwei Theile unter-

1) Bezeichnet man mit $T_1, T_2, T_3 \dots$ die auf einander folgenden Tönhöhen, die ein Stab der Reihe nach vom tiefsten Ton an geben kann, so sind 1, 2, 3 ... die Stellseniger der Tönhöhen.

schieden werden müssen, denen auch besondere Gleichungen entsprechen,

(2) für $x < a$ $\gamma^2 \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} = - \int \frac{d^2 y}{dt^2} (x' - x) dx$

$$- \int \frac{d^2 \eta}{dt^2} (\xi - x) d\xi - \frac{1}{\delta \varphi} \sum m \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} (x - x).$$

(3) für $x > a$ $\gamma^2 \cdot \frac{d^2 \eta}{d\xi^2} = - \int \frac{d^2 \eta}{dt^2} (\xi' - \xi) d\xi$

wo zur besseren Unterscheidung die zu $x > a$ gehörigen Coordinaten mit ξ , η und mit:

$\gamma^2 = \frac{g^2}{\delta \varphi^2}$ bezeichnet wurden.

Allein beide Gleichungen (2), (3) führen durch zweimaliges Differentiiren nach x und ξ zu denselben Differentialgleichungen, von denen die Lösung des Problems abhängt, mithin zu denselben Integralen, die sich nur durch die Constanten von einander unterscheiden können. Diese müssen sich aus (2), (3) und den ersten Ableitungen nach x und ξ , indem man darin besondere Werthe der Variablen setzt, ergeben, und wenn man den Stab in dem Punkte $x = 0$, $y = 0$ eingeklemmt voraussetzt, so erhält man leicht vier Bedingungsgleichungen für $x = 0$, und $x = \xi = l$ die für jedes t gelten. Allein für $x = a$ giebt, wie man sogleich sieht, nur (2) neue Bedingungen für die Constanten, denn die Gleichung (3) hat eine solche Form, daß sie sowohl als ihre Ableitung nach x bei ganz beliebigen Constanten nach Einsetzung der Integralausdrücke für η , identisch werden muß. Doch giebt es für $x = a$ noch zwei Bedingungen, die eben die beiden Theile des Stabes, die bis jetzt ganz getrennt von einander gedacht werden konnten, als mit einander zu einem continuirlichen Ganzen verbunden darstellen, sie sind nämlich:

$$\text{für } x = \xi = a \quad x = \eta, \quad \frac{dy}{dx} = \frac{d\eta}{d\xi},$$

die in jedem Zeitaugenblick erfüllt seyn müssen. Es wären demnach bereits acht Bedingungsgleichungen gegeben. Die Werthe von y und η , die sich aus der erwähnten Differentialgleichung ergeben:

$$(4) \quad \begin{aligned} y &= g \sin \gamma s^2 t + h \cos \gamma s^2 t \\ \eta &= g' \sin \gamma \sigma^2 t + h' \cos \gamma \sigma^2 t \end{aligned}$$

haben noch außer den in g, g', h, h' vorkommenden sechzehn Constanten, da eine beliebige dieser Functionen von der Form ist:

$$g = A \sin sx + A' \cos sx + \frac{1}{2} B (e^{sx} + e^{-sx}) + \frac{1}{2} B' (e^{sx} + e^{-sx}) \quad (5)$$

die Gröfsen s und σ in sich, von denen die Schwingungsdauer abhängt. Da aber nicht in beiden Theilen des Stabes verschiedene Schwingungsdauer herrschen kann¹⁾, so muß man nothwendig noch annehmen:

$$s = \sigma.$$

Jede der Bedingungsgleichungen zerfällt aber, da sie für jeden Werth von t gelten müssen, wegen Gleichung (4) in zwei neue, so daß man zur Bestimmung der siebzehn Constanten sechzehn Gleichungen hat. Diese sind aber von solcher Form, daß alle anderen Gröfsen sich durch eine, nämlich s ausdrücken lassen, wenn man zwei neue Constanten, die von den Anfangsbedingungen des Stabes für $t = 0$ abhängen, einführt. Dieses s ist aber nicht vollkommen willkürlich, sondern hat, da es gelingt alle anderen Gröfsen zu eliminiren, einer gewissen Gleichung zu genügen, die also von besonderer Wichtigkeit seyn wird, da von ihrer Auflösung die Kenntniß der Schwingungsdauer abhängt.

Bezeichnet nun ll die Höhe des Schwerpunktes der Masse M über dem Befestigungspunkt, \mathfrak{I} das Trägheitsmoment derselben in Bezug auf eine durch den Befestigungspunkt gehende, auf Eb (x, y) senkrechte Gerade, und erlaubt man sich der kürzern Schreibweise wegen die hy-

1) Was auch aus den aufgestellten Bedingungen erwiesen werden kann.

perbolischen Functionen¹⁾ einzuführen, so ist diese Gleichung:

$$\begin{aligned}
 0 &= 4 (\cos sl \operatorname{Cof} sl + 1) + 2 (\cos sa \cdot \operatorname{Cof} sa - 1) \\
 &\quad [\cos s(l-a) \cdot \operatorname{Cof} s(l-a) + 1] \frac{\mathfrak{M} s^4}{\delta^3 \varphi^2} (\mathfrak{M} u^2 - \mathfrak{L}) \\
 &\quad - \frac{s^2 \mathfrak{L}}{\delta \varphi} [2 (\sin sa \cdot \operatorname{Cof} sa + \cos sa \cdot \operatorname{Sin} sa) \\
 &\quad - 2 [\sin s(l-a) \operatorname{Cof} s(l-a) + \cos s(l-a) \operatorname{Sin} s(l-a)] \\
 &\quad + (\sin sl \cdot \operatorname{Cof} sl + \cos sl \cdot \operatorname{Sin} sl) \\
 &\quad + [\sin sl \cdot \operatorname{Cof} s(l-2a) + \cos s(l-2a) \operatorname{Sin} sl]] \\
 (5) \quad &- \frac{s \mathfrak{M}}{\delta \varphi} [2 (\sin sa \cdot \operatorname{Cof} sa - \cos sa \cdot \operatorname{Sin} sa) \\
 &\quad - 2 [\sin s(l-a) \operatorname{Cof} s(l-a) - \cos s(l-a) \operatorname{Sin} s(l-a)] \\
 &\quad + (\sin sl \cdot \operatorname{Cof} sl - \cos sl \cdot \operatorname{Sin} sl) \\
 &\quad + [\sin sl \cdot \operatorname{Cof} s(l-2a) - \cos s(l-2a) \operatorname{Sin} sl]] \\
 &+ \frac{s^2 \mathfrak{M} u}{\delta \varphi} [\sin s(l-2a) \cdot \operatorname{Sin} sl + \sin sl \cdot \operatorname{Sin} s(l-2a) \\
 &\quad - 2 \sin s(l-a) \times \operatorname{Sin} s(l-a) - 2 \sin sa \cdot \operatorname{Sin} sa]
 \end{aligned}$$

und erst nach Auflösung derselben kann man auf die Gleichungen übergehen:

$$\begin{aligned}
 y &= \chi (E \sin \gamma^2 t + E' \cos \gamma s^2 t) \\
 \eta &= \mathfrak{L} (E \sin \gamma s^2 t + E' \cos \gamma s^2 t)
 \end{aligned}$$

welche die Abweichung eines Punktes des Stabes zur Zeit t von der Gleichgewichtslage vorstellen, und χ, \mathfrak{L} Functionen von x sind, nämlich:

$$\begin{aligned}
 \chi &= -G (\sin sx - \operatorname{Sin} sx) + G' (\cos sx - \operatorname{Cof} . sx) \\
 (6) \quad \mathfrak{L} &= \Gamma \sin s\xi + \Omega \operatorname{Sin} s\xi + \Gamma' \cos . s\xi + \Omega' \operatorname{Cof} . s\xi
 \end{aligned}$$

wo aber die Constanten $G, G', \Gamma, \Gamma', \Omega, \Omega'$ und besonders die letzten vier sehr complicirte Functionen der Größen $\mathfrak{M}, \mathfrak{L}, u, l, a$ und s sind. Die Größen E und E' bestimmen sich aus der für $t=0$ gegebenen Anfangslage des Stabes, die durch die Ordinaten y_0 und η_0 bestimmt wird, und aus den Anfangsgeschwindigkeiten u_0, v_0 die denselben Punkten angehören. Man findet:

1) D. h. zu setzen: $\operatorname{Sin} sx = \frac{1}{2}(e^{sx} - e^{-sx}), \operatorname{Cof} sx = \frac{1}{2}(e^{sx} + e^{-sx})$.

$$E = \frac{\int_0^l x u_0 dx + \int_0^l z v_0 dz}{r^2 \left(\int_0^l x^2 dx + \int_0^l z^2 dz \right)} \quad E' = \frac{\int_0^l x y_0 dx + \int_0^l z \eta_0 dz}{r^2 \left(\int_0^l x^2 dx + \int_0^l z^2 dz \right)}$$

Da die Functionen x , z von einander verschieden sind, so sieht man, daß die Form, die der belastete Stab in irgend einem Momente einnimmt, keine durch eine einzige Gleichung darstellbare Curve ist, sondern es stoßen in dem Punkte (a , b) zwei Curven von verschiedener Gestalt zusammen, die hier eine gemeinschaftliche Tangente haben werden.

Um wieder auf Gleichung (5) zurückzukommen, muß man sich wohl begnügen sie für einzelne, besonders häufig vorkommende Fälle zu lösen. Es mögen daher die folgenden hervorgehoben werden:

a) Der Stab sey nicht an seinem Endpunkte belastet.

Dann kann man annehmen, daß M keine große Ausdehnung haben wird, wenn anders die Bedingung, daß die angehängte Masse nur in einem Punkte befestigt ist, wenigstens angenähert erfüllt seyn kann. Diese ist aber nothwendig, denn liegt die Masse mit einer größeren Fläche an den Stab an, so kann sich dieser in dem Theile nicht biegen, und der obere Theil wird nur Belastung für den unteren. Ist aber M nicht groß, so kann man \mathfrak{L} und \mathfrak{U} umsomehr Null setzen, weil sie durch bedeutende Größen dividirt, in die Gleichung (5) eingehen. Nach diesen Vernachlässigungen findet man, daß immer $(2n+1) \frac{\pi}{2}$ ein genäherter

Werth von $s l$ seyn wird, wie in dem Falle der unbelasteten Stäbe, und daß die Schwingungsdauer ungeändert bleibt, wenn man das Gewicht in einem Knotenpunkte des unbelastet schwingenden Stabes anbringen würde, was die Richtigkeit der erhaltenen Relationen bezeugt. Allein es gilt dieses letztere nur für $\mathfrak{L} = 0$ und $\mathfrak{U} = 0$.

b) Der Stab sey am Ende belastet, allein die Masse M noch immer so klein, daß \mathfrak{L} und \mathfrak{U} vernachlässiget

werden kann. Für diesen Fall erhält die Gleichung (5) eine einfache Form:

$$0 = \cos sl \cos \frac{\pi}{2} sl + 1 - \frac{M}{M} sl [\sin sl \cos \frac{\pi}{2} sl - \cos sl \sin \frac{\pi}{2} sl],$$

aus welcher man schließt, daß für sehr kleine Werthe von M , und wenn es sich um die ersten Wurzelwerthe handelt, man mit s_0 den entsprechenden Wurzelwerth für unbelastete Stäbe bezeichnend, hat:

$$s = s_0 \frac{1 + \frac{M}{M}}{1 + \frac{M}{M}}$$

Für größere M bleibt auch hier $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ ein genäherter Werth von sl und man findet zugleich, daß mit wachsenden n sich sl ebenso der Gränze

$$(sn+1)\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4}$$

nähert, als für $M = \infty$.

c) Endlich werden von der am Ende des Stabes angebrachten Masse noch die Größen \mathfrak{I} und \mathfrak{U} berücksichtigt. Hier kann bei gleichen Stellenzeigern der Tonnöhe sich der Wurzelwerth des unbelasteten Stabes durch das Belasten um eine ganze Peripherie ändern, also zwischen $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ und $(2n+3)\frac{\pi}{2}$ liegen. Man kann aber auch hier durch eine vorläufige Berechnung einer Constante leicht entscheiden, welche von den beiden Näherungsformeln, die hier aufgestellt werden müssen, zu wählen sey. Für sehr große Werthe von M und wenn es sich um den kleinsten Wurzelwerth der für diesen Fall umgeformten Gleichung (5) handelt, erhält dieser eine bemerkenswerthe Form:

$$(7) \quad sl = \sqrt[4]{\left(\frac{1}{12} - \frac{P}{2} + \frac{R}{2} + \frac{S}{2}\right)}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$P = -\frac{M\mathfrak{I}}{\varphi^2 s^4} - \frac{M\mathfrak{U}}{\varphi^2 s^4}, \quad Q = \frac{\mathfrak{I}}{\varphi^2 s^4}, \quad R = \frac{M\mathfrak{I}}{\varphi^2 s^4}, \quad S = \frac{M}{\varphi^2 s^4}$$

Ist es gelungen für einen dieser Fälle das s zu finden, so kann man nun auch auf die Bestimmung der übrigen Größen übergehen. Von diesen interessiren besonders die Function λ und λ' , denn bestimmt man in ihnen das x so, daß sie sich auf Null reduciren, so erhält man die Lage der Knotenpunkte.

Allein die Gleichung (6) und das über die Constanten G, G' u. s. Gesagte, zeigen schon, daß dieses sehr complirte Functionen seyn werden, und man sich begnügen muß wenigstens etwas Allgemeines über die Lage der Knotenpunkte zu erfahren. Man gelangt dahin durch Vergleichung der entsprechenden Größen an dem unbelasteten Stab bei gleichen Stellenzeigern der Tönhöhen.

Um mit dem einfachsten Fall, d. h. mit den unter b) gemachten Voraussetzungen zu beginnen, so findet man: daß der belastete Stab dieselbe Anzahl Knotenpunkte wie der unbelastete beibehält, daß aber dieselben dem belasteten Ende immer näher rücken, je größer M wird, also für $M = \infty$ in das Ende des Stabes ein Knotenpunkt fällt, und die Abweichungen von den Lagen beim unbelasteten Stab um so größer werden, je näher der Knotenpunkt dem freien Ende liegt.

Aehnlich gestaltet sich der Fall c), allein hier kann ein Knotenpunkt sogar über das freie Ende hinausrücken, so daß also einer ganz vom Stabe verschwindet, und der Stab außer bei seinem tiefsten Ton auch beim nächst höheren ohne Knoten schwingt, überhaupt, wenn n den Stellenzeiger der Tönhöhe bezeichnet, die Zahl der Knotenpunkte mit Ausnahme von $n = 1$ durch $n - 2$ gegeben ist.

Es bleibt endlich noch der dritte Fall a) übrig. Hier kann die Verschiebung der Knotenpunkte sehr verschieden ausfallen, sie erfolgt für größere Werthe von a wie früher gegen das freie Ende des Stabes in beiden Theilen desselben, für kleinere jedoch kann sie im obern Theil auch gegen die Masse M , also der früheren gerade entgegengesetzt, stattfinden, namentlich mit wachsendem M .

Die Anwendung der Schwingungen belasteter Stäbe ist

eine sehr beschränkte. Es mag hier nur der Untersuchungen Kupffer's erwähnt werden, wo Behufs der Ermittlung der Elasticitätscoefficienten der verschiedenen Metalle, solche an einem Ende eingespannte Stäbe benutzt wurden, deren Schwingungsdauer angebrachte Gewichte so vergrößerten, daß eine directe Zählung der Schwingungen möglich war. Auf diesen Fall würde besonders die bequeme Formel (7) passen, da die Schwingung in ihrer einfachsten Form, d. h. ohne Knoten erfolgte. Allein der erschienene erste Theil des größeren Werkes enthielt noch nicht die vollständige Begründung aller angewendeten Näherungen, so daß eine Vergleichung mit den hier gegebenen Formeln unmöglich erschien.

Nebstdem soll noch bemerkt werden, daß der in der Akustik häufig angeführte Fall, wo bei einem schwingenden Stabe das eine Ende fix, das andere an eine feste Widerlage gestemmt ist, durch den unter b) betrachteten Fall seine Erklärung findet, denn es genügt hier $M = \infty$ zu setzen, wodurch das freie Ende sich nicht von der Ruhelage entfernen, wohl aber die Tangente an demselben ihre Lage ändern kann, und findet auf diese Weise übereinstimmend mit der Erfahrung, daß sich die Tönhöhen wie die Quadrate von $0, \frac{5}{4l}, \frac{9}{4l}, \frac{13}{4l} \dots$ verhalten, und ebenso die Knotenpunkte die entsprechende Anzahl und Lage erhalten müssen.

II. Experimentelle Bestätigung der entwickelten Relationen.

Um das Vorhergehende und namentlich die Abhängigkeit der Schwingungsdauer vom angehängten Gewichte experimentell zu bestätigen, scheint es wieder am angemessensten, den Stab in seinem belasteten und unbelasteten Zustande unmittelbar mit einander zu vergleichen. Man kann dazu sehr bequem die Interferenzcurven benutzen, die durch die senkrecht zu einander gedachten Schwingungen des Stabes in beiden Fällen resultiren würden, wenn man diese auf einen Punkt übertrüge. Natürlich reicht man da-

bei mit einem Stabe nicht aus, allein man kann immer zwei Stäben übereinstimmende Schwingungsdauer geben und dann nur an dem einen die gewünschten Veränderungen vornehmen. Man erreicht dieses alles auf folgende Weise:

1. Man nehme zwei an ihrem unteren Ende eingeklemmte Stäbe und stelle sie so, daß ihre Schwingungsebenen auf einander senkrecht stehen, was erreicht werden kann, wenn man die Stäbe hinreichend breit macht. An den freien Enden befestige man kleine Schirme, in denen Spalten senkrecht auf die zugehörnden Schwingungsebenen angebracht sind. Ein Schirm läßt sich auch durch einen feinen, hellpolirten Draht in der Richtung einer Spalte ersetzen. Bringt man die Stäbe zum Oscilliren, so erblickt man, von oben durch die Spalten gegen eine helle Fläche sehend, die zu beiden Schwingungsdauern gehörige Interferenzcurven. Diese Curven ändern sich, wenn man den einen Stab belastet oder seine Länge ändert. Man kann aber aus begreiflichen Gründen mit der Verkürzung des einen Stabes nicht zu weit gehen, in solchen Fällen dient aber folgende Methode:

2. An einen Stab von hinreichender Breite wird am freien Ende durch eine Klemmvorrichtung ein Metallstück befestigt, welches nach aufwärts einen zweiten Stab trägt, so daß die Breitendimensionen der beiden Stäbe aufeinander senkrecht stehen. Der letztere trägt an seinem obern Ende einen möglichst kleinen hellpolirten Knopf. Nach unten zu ist an dem Metallstück eine Verlängerung angebracht, an welcher ein Laufgewicht verschoben werden kann. Dadurch wird es möglich Masse, Trägheitsmoment und Lage des Schwerpunktes nach Belieben abzuändern, denn das Metallstück und der obere Stab sind für den unteren nur Belastung. Der Metallknopf wird aber ersichtlich die Interferenzcurve beschreiben, die wie beim Kaleidophon sichtbar wird.

Wie das Verfahren unter 1. für die Fälle a) und b), so dient das eben beschriebene besonders für den Fall c).

Um aber aus den Curven auf das Verhältniß der Schwin-

ungedauer schliessen zu können, muß man entweder für alle möglichen Fälle die zugehörigen Curven kennen, oder gewisse allgemeine Eigenschaften an denselben, die von den beiden Oscillationsgeschwindigkeiten abhängen. Um letzteres zu erreichen, wurde die allgemeine Gleichung einer Discussion unterzogen und es mögen von den aufgefundenen Eigenschaften die folgenden hervorgehoben werden, wobei man sich die beiden Componenten unter der Form zu denken hat

$$x = a \sin 2\pi \frac{t}{T_1}, \quad y = b \sin 2\pi \frac{t+d}{T_2}$$

1. Macht man

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{B}{A}, \quad T = A T_1 = B T_2,$$

$$T_1 = B \cdot m T_2 = A \cdot m,$$

wo B und A relative Primzahlen bedeuten, so ist T die Zeit, die das Bewegliche braucht die resultirende Curve zu durchlaufen. Stehen T_1 und T_2 in keinem commensurabeln Verhältniß, so ist die Curve keine geschlossene und das Bewegliche kehrt nicht mehr zu denselben Punkten mit derselben Geschwindigkeit zurück.

2. Eine auf der Axe der y Senkrechte wird von der Curve im Allgemeinen $2B$ mal, auf die der x aber $2A$ mal geschnitten. Die Anzahl der Durchschnittspunkte wird unendlich, wenn T_1 und T_2 in keinem commensurabeln Verhältniß stehen.

3. Construiert man um den Coordinatenursprung O als Mittelpunkt ein Rechteck, dessen Seiten parallel zu Ox und Oy bezüglich die Längen haben $2a$ und $2b$, so bleibt die Curve innerhalb dieses Rechtecks. Alle mit Ox und Oy parallelen Tangenten an dieselbe fallen mit den Rechteckseiten zusammen, die von der Curve im Ganzen $2A + 2B$ mal, jede einzelne aber, und zwar von denen zu Ox parallelen B mal, von denen zu Oy parallelen aber A mal tangirt werden.

4. Um alle möglichen Curven zu erhalten, die zu gewissen Werthen von A und B gehören, braucht man d

nur zwischen den Gränzen $A=0$ und $A=m$ sich ändern zu lassen, und die Form der Curve wird nur von A und B , nicht aber von T , und T , abhängig seyn.

5. Ist A gerade, so sind die Curven symmetrisch in Bezug auf Ox , und ebenso in Bezug auf Oy , wenn B gerade ist. Die Curven können daher im Allgemeinen nicht nach beiden Axen symmetrisch werden, allein

6. in besonderen Fällen ist dieses möglich und zwar:

Ox ist eine Axe der Symmetrie für gerade B , und

$$\omega = 0, \omega = \frac{1}{2}$$

Ox ist eine Axe der Symmetrie für ungerade B , und

$$\omega = \frac{1}{4}, \omega = \frac{3}{4}$$

Oy ist eine Axe der Symmetrie für gerade A , und

$$\omega = 0, \omega = \frac{1}{2}$$

Oy ist eine Axe der Symmetrie für ungerade A , und

$$\omega = \frac{1}{4}, \omega = \frac{3}{4}$$

wo $A=m \cdot \omega$ gesetzt ist.

7. Sind zwei Curven in ihren ω um $\frac{1}{2}$ verschieden und gehören sie zu denselben Werthen von A und B , so sind sie der Form nach identisch, der Lage nach verschieden, und man erhält die eine aus der andern durch Umliegen um die Axe, die im Allgemeinen keine Axe der Symmetrie ist.

8. Für A und B ungerade sind die von $\omega = 0, \omega = \frac{1}{2}$, für A oder B gerade aber, die von $\omega = \frac{1}{4}$ oder $\omega = \frac{3}{4}$ im positiven und negativen Sinn gleich weit in ihren ω abstehenden Curven der Gestalt und Lage nach identisch.

9. Die zu den eben angeführten ausgezeichneten Werthen von ω gehörigen Curven sind in ihrer Gestalt einfacher als die allgemeine Curvenform, da gewisse Aeste in denselben über einander fallen,

10. und es treten an ihnen Rückkehrpunkte auf, und

zwar zwei die immer in den Endpunkten des umschriebenen Rechteckes liegen. Ist A und B ungerade, so befinden sie sich an den Endpunkten derjenigen Rechteckseiten, die auf der Axe der Symmetrie senkrecht stehen.

11. Man beschreibe über zwei zu Ox und Oy parallelen Rechteckseiten Halbkreise, theile den mit dem Radius a in B , den mit dem Radius b in A gleiche Theile. Zieht man durch diese Theilungspunkte parallele zu Ox und Oy , so liegen auf einer jeden der ersteren A , auf jeder der letzteren B vielfache Punkte, die immer nur durch den Durchschnitt von zwei Curvenästen gebildet werden. Alle möglichen vielfachen Punkte finden sich auf diesen Geraden vertheilt, bleiben auf denselben wie sich auch ω ändern mag, so daß sie nur eine Verschiebung nach obigen Richtungen erleiden; und ihre Anzahl ist:

$$A(B-1) + B(A-1) = 2AB - (A+B).$$

12. Für die unter 9. angeführten Curven wird auch die Vertheilung der vielfachen Punkte einfacher, es fallen immer je vier der allgemeinen Form übereinander und sie kommen in die Durchschnittspunkte der eben angeführten Geraden zu liegen. Ihre Anzahl ist $\frac{(A-1)(B-1)}{2}$.

Bei der Darstellung der Curven auf die eine oder andere der oben angegebenen Methoden hat man oft den Eindruck, als ob eine bestimmte Interferenzcurve nach und nach alle möglichen Gestalten, die bei gegebenen Werthen von A und B von $\omega = 0$ bis $\omega = 1$ auftreten, annehmen würde. Die Erscheinung, die immer eintritt, wenn A und B nahe einem einfacheren Verhältniß sind, erklärt sich aus der Dauer des Lichteindrucks und der folgenden Eigenschaft:

13. Man kann jede Interferenzcurve ansehen als entstanden aus einer andern, bei welcher die Phasendifferenz eine Function der Zeit ist, so daß die Aenderungen derselben dem t proportional bleiben.

Mittelst dieser Eigenschaften ist es nicht schwer aus der Curve auf das Verhältniß von A und B zu schließen, und

die Versuche geben eine genügende Uebereinstimmung mit den aufgestellten Näherungsformeln.

Auch das über die Knoten Gesagte kann leicht einer Prüfung unterzogen werden, indem man den horizontal eingespannten Stab mit leichten Papierringen versieht und zum Tönen bringt. Durch Messen der Entfernung der Knoten vom Einklemmungspunkt bei belastetem Stab findet man sodann die Richtung der Verschiebung.

Um die im zweiten Abschnitte angedeuteten Apparate zur Demonstration der Interferenzcurven zu benützen, d. h. durch ein Experiment zu zeigen, welche Curve zu einem bestimmten Verhältniß der Schwingungsdauer gehört, ist es noch nothwendig beiden oder wenigstens einem Stabe eine im Vorhinein angebbare Schwingungsdauer zu ertheilen, die wegen der Langsamkeit oder geringen Intensität der Schwingungen aus der Touböhe nicht erkannt werden kann. Bei dem ersten Verfahren hat es seine Schwierigkeit, wenn man nur die Länge der beiden Stäbe nach der unter b) gegebenen Formel:

$$s = s_0 \frac{1}{1 + \frac{M}{M_0}}$$

corrigirt, nachdem man dieselben so gestellt hat, daß als Interferenzcurve die Ellipse erscheint, also beide Stäbe gleiche Schwingungsdauer haben. Hiefen diese Längen l_1 und l_2 , und die zugehörige Schwingungsdauer T , T_1 und T_2 die Schwingungsdauer, die man beiden Seiten geben will, so hat man als zugehörige Längen l_1 und l_2

$$l_1 : l_2 = \sqrt{T} : \sqrt{T_1} \quad l_2 : l_1 = \sqrt{T} : \sqrt{T_2}.$$

Bei dem zweiten Verfahren kann man nicht etwa die Länge des obern Stabes nach diesen Formeln abändern, weil dies das Trägheitsmoment, und somit auch die Schwingungsdauer des untern Stabes ändern würde. Man verfährt daher zweckmäßig so, daß man den untern Stab mit einem Schirm versieht, der eine Spalte enthält, und daneben einen zweiten Stab mit hellpolirtem Draht versehen aufstellt, so fein, daß das Gewicht dieser Belastung ganz vernach-

lässigt werden darf. Das Experimentiren geschieht dann auf folgende Weiser:

Zuerst wird der Doppelstab so lange verschoben bis der hellpolirte Knopf die Ellipsen zeigt; sodann der den Draht tragende Stab so eingestellt, daß er mit dem untern Stab auch die Ellipsen zeigt; alle drei Stäbe haben dann gleiche Schwingungsdauer T . Will man dann die zu dem Verhältniß $T:mT$ gehörigen Schwingungskurven darstellen, so giebt man dem Hilfsstab eine Länge l , die zur ursprünglichen l im Verhältniß steht wie $\sqrt{m}:1$; richtet dann den untern Stab so, daß er mit dem Hilfsstab die Ellipse giebt, dann verhält sich auch die Schwingungsdauer des obern Stabes zum untern wie $1:m$.

X. Kleine Versuche über elektrische Erscheinungen; von F. C. Henrici.

I. Ueber die elektrische Beziehung des Wasserstoffs zu den Metallen.

Seit langer Zeit habe ich bei verschiedenen Gelegenheiten auf die bei der Berührung des Wasserstoffs mit den Metallen eintretende Elektricitätsentwicklung als eine Wirkung aufmerksam gemacht, welche unzählige bei galvanischen Versuchen vorkommende scheinbare Anomalien veranlaßt und darin besteht, daß alle Metalle bei der Berührung mit dem Wasserstoff negativ elektrisch werden, dieser dagegen positiv elektrisch wird. Ich habe wiederholt nachgewiesen, daß die Metalle, welche in wässrigen Flüssigkeiten eine Wasserzersetzung bewirken, durch die Berührung mit dem dadurch frei werdenden Wasserstoff stets negative Elektricität annehmen und daß diese Wirkung unter Umständen so kräftig ist, daß sie eine gleichzeitig vorhandene kräftig

positiv erregende Wirkung vieler Flüssigkeiten überwiegt. Ein Platindraht zeigt sich selbst in starken Säuren, wenn sie Wasserstoff enthalten, negativ elektrisch und dasselbe ist bei oxydablen Metallen der Fall, wenn darin in Folge einer durch diese selbst bewirkten Wasserzersetzung Wasserstoff frei wird. Bei solcher Bedeutung der fraglichen Wirkung scheint es mir erlaubt, eine Reihe von Versuchen mitzutheilen, welche, wie ich glaube, geeignet sind, jeden Zweifel hinsichtlich derselben zu beseitigen und den Gegenstand überhaupt weiter zu erläutern.

Um den Erfolg der Berührung der Metalle mit dem Wasserstoff in überzeugendster Weise zu beobachten, habe ich zwei kleine Glasgefäße mit einer mäßig concentrirten Lösung von kohlsaurem Natron gefüllt und durch einen schmalen Leinenstreifen mit einander in Verbindung gebracht. Diese Lösung wirkt nur unbedeutend auf die oxydablen Metalle und eignet sich daher sehr gut zu dem beabsichtigten Versuche, weil in derselben eine Wasserstoffentwicklung sich leicht hervorrufen läßt, nämlich durch Einbringung eines Stückchens Eisenvitriol, welches sich darin bald mit einer weißen Rinde von kohlsaurem Eisenoxyd überzieht, die auf Kosten des vorhandenen Wassers allmählich in Oxydhydrat übergeht *) und in der Lösung demnach eine langsame Wasserzersetzung bewirkt. Demgemäß wurde in das eine der beiden verbundenen Glasgefäße ein Körnchen Eisenvitriol gelegt und dann wurden zwei wohlgereinigte Drähte von je einem der zu prüfenden Metalle in die beiden Glasgefäße eingesenkt. Beide Drähte konnten durch einen federnden Stromschlüssel beliebig mit einem Galvanometer verbunden werden. Die Flüssigkeiten in den beiden Gefäßen waren also wesentlich nur durch die in der einen derselben vorgehende sehr geringe Wasserzersetzung verschieden, da die hinzutretende höchst geringe Menge von schwefelsaurem Natron nicht in Betracht kommt. Nach-

1) Gewöhnlicher Hammerschlag erlitt in der fraglichen Lösung keine Veränderung, in schwefelsaurem Wasser kam jedoch das Eisenoxydhydrat bald zum Vorschein.

dem die Drähte eine Weile in der Flüssigkeit gestanden hatten, wurde die Kette geschlossen und es trat bei allen von mir untersuchten Metallen eine der Contactwirkung des Wasserstoffs entsprechende Ablenkung der Galvanometernadel ein, kleiner oder größer, je nach der Besonderheit des angewandten Metalls. Selbst wenn in einigen Fällen bei einer ersten zeitigen Schließung in Folge mangelnder Homogenität bei beiden Drähten eine entgegengesetzte Ablenkung erfolgte, ging diese doch allmählich in die andere über. Diese Versuche wurden ausgeführt mit Drähten (oder Stäbchen) von Zink, Zinn, Aluminium, Neusilber, Wismuth, Antimon, Eisen, Messing, Silber und Platin.

Beim Einbringen von Zinnchlorür in die Natronlösung (statt des Eisenvitriols) entstand darin durch die entweichende Kohlensäure ein lebhaftes Aufschäumen und das Zinn oxydirte sich ebenfalls auf Kosten des vorhandenen Wassers, dessen Wasserstoff also frei wurde. Als ich mit dieser Flüssigkeit (nach eingetretener Ruhe) die angegebenen Versuche wiederholte, erhielt ich dieselben Erfolge, zum Theil noch stärker.

Die so erhaltenen Ergebnisse können, wie mir scheint, hinsichtlich der elektrischen Contactwirkung zwischen Wasserstoff und Metallen keinen Zweifel übrig lassen. Vergleicht man mit denselben die elektrischen Wirkungen, welche eintreten, wenn durch oxydable Metalle in einer wässerigen Flüssigkeit eine Wasserzersetzung bewirkt wird, so zeigt sich unter ihnen die vollkommenste Uebereinstimmung. Wenn man zwei wohlgereinigte gleichartige Drähte eines oxydablen Metalls, von denen der eine zuvor in eine höchst verdünnte alkoholische Schellacklösung getaucht worden¹⁾, gleichzeitig in verdünnte Schwefelsäure einsenkt, so

1) Den durch das Abtrocknen dieser Lösung entstehenden äußerst zarten Ueberzug ziehe ich jetzt den früher zu gleichem Zweck von mir empfohlenen Ueberzügen vor. Ich habe dessen Wirkung an Platindrähten in zahlreichen mit sehr verschiedenartigen Flüssigkeiten ausgeführten Versuchen mit der Wirkung des ungleichzeitigen Eintauchens bei denselben Drähten verglichen und dabei im allgemeinen übereinstimmende Er-

erhält man bei allen das Wasser zersetzenden Metallen am Galvanometer eine der Contactwirkung zwischen dem Metall und dem frei werdenden Wasserstoff entsprechende Ablenkung, kleiner oder gröfser, je nach der Besonderheit des Metalls und der Raschheit der eintretenden Wasserzersetzung. Die *normale* elektrische Contactwirkung zwischen Metallen und Schwefelsäure ist eine gerade *entgegengesetzte*, wie es sich unzweideutig bei Versuchen mit Silber, Gold und Platin zeigt, welche in Berührung mit der Säure positiv elektrisch werden; in geringerem Grade ist dieses schon bei deren Berührung mit reinem Wasser der Fall. Die negative Erregung habe ich mit Bestimmtheit bei allen Versuchen mit Zink, Zinn, Aluminium, Eisen, Antimon, Wismuth, Neusilber, Messing und Kupfer beobachtet. Da aber die Wasserzersetzung durch einige dieser Metalle, als Aluminium, Wismuth, Antimon, Neusilber, Messing und Kupfer, gering ist, so ist zur Bewirkung der fraglichen negativen Erregung derselben ein gewisser Concentrationsgrad der Säure erforderlich. Nimmt man daher zu den Versuchen mit diesen Metallen ein nur schwach angesäuertes Wasser, so beobachtet man anfangs meistens die entgegengesetzte (in Beziehung auf die Flüssigkeit normale) elektrische Wirkung, welche jedoch, wenn der Säuregehalt nicht allzu gering ist, gewöhnlich bald in die andere dem Wasserstoff entsprechende übergeht, wie man sich am leichtesten überzeugt, wenn man den mit dem Ueberzuge versehenen Draht erst einsenkt, nachdem der freie Draht bereits eine Weile in der Flüssigkeit sich befunden hat.

Ich halte jedoch die Anwendung des Ueberzugs für sicherer; auch läfst sich nur mit Hülfe desselben die im ersten Augenblick der Berührung zwischen Metall und Flüssigkeit eintretende elektrische Wirkung ermitteln, von welcher die spätere sehr verschieden seyn kann, da die chemische Einwirkung mancher Flüssigkeiten auf Metalle mit überraschender Geschwindigkeit erfolgt. Gegen den Einflufs condensirten Gases an der Oberfläche von Metalldrähten glaube ich mich durch kräftiges Abreiben derselben zwischen mit Bimspulver bestreutem feinem Leder, wobei immer der charakteristische Metallgeruch wahrgenommen wird, leicht zu schützen.

Die Dauer der in Rede stehenden elektrischen Wirkung hängt nur von der Dauer der Wasserzersetzung ab; beide hören auf, wenn sich an dem Metalle eine zusammenhängende Oxydhaut gebildet hat, welche dann ihrerseits (je nach ihrem elektrischen Leitvermögen) in Wirkung tritt, worüber ich vor einiger Zeit (Ann. Bd. 111 S. 146) einige Bemerkungen mitgetheilt habe. Wird die Bildung einer Oxydhaut dadurch verhindert, daß die Flüssigkeit das entstehende Oxyd sofort auflöst, wie es z. B. beim Zink und Eisen in verdünnter Schwefelsäure der Fall ist, so tritt keine Wasserzersetzung ein und der frei werdende Wasserstoff übt dauernd seinen elektrischen Einfluß aus.

Aus der elektrischen Wirkung des Wasserstoffs erklären sich höchst einfach unzählige bei galvanischen Versuchen vorkommende Erscheinungen, für welche man vergebens nach andern Erklärungsgründen suchen würde. Ich habe schon (a. a. O. S. 148) die galvanische Zusammenfügung der Lösungen des zweifach chromsauren und zweifach schwefelsauren Kali mit je zwei Drähten eines oxydablen Metalls besprochen, welche bloß in Folge der in der letzten Lösung allein eintretenden Wasserzersetzung eine der elektrischen Wirkung des dadurch frei werdenden Wasserstoffs entsprechende Stromrichtung zeigt und daher als eine anomale bezeichnet werden muß, da sie nur bei der Anwendung oxydabler Metalle eintritt, wogegen mit Platin-, Gold- und Silberdrähten entgegengesetzte (normale) und zugleich schwächere Ströme erhalten werden. Auch die Lösung des einfach chromsauren Kali übt keine chemische Wirkung auf reine Flächen oxydabler Metalle aus. Wenn man daher zwei mit Lösungen des einfach und des doppelt chromsauren Kali gefüllte Gefäße einerseits durch einen Leinenstreifen und andererseits durch zwei gleichartige Metalldrähte (mit Einschaltung eines Galvanometers) verbindet, so erhält man, gleichviel welches der oben genannten Metalle man wählt, immer gleichgerichtete, von dem doppelt chromsauren Kali in den von demselben benetzten Draht übergehende, also der elektromotorischen Differenz der beiden

Lösungen entsprechende Ströme. Eine chemische Wirkung findet in diesem Systeme nicht statt; dieses ist auch dann nicht der Fall, wenn man nur eine der beiden Lösungen mit zwei verschiedenartigen Metalldrähten galvanisch zusammenfügt. In allen diesen Fällen erhält man also galvanische Ketten, in welchen keine primäre chemische, wohl aber eine dauernde galvanische Wirkung stattfindet. Als Beispiel führe ich folgendes an. Ich stellte in die Lösung des einfach chromsauren Kali einen Eisendraht und fügte folgwiese Drähte der übrigen Metalle hinzu; in allen Fällen war die Stromrichtung dem Metallcontact entsprechend, demgemäfs entgegengesetzt, wenn einmal ein Zinkdraht, ein andermal ein Kupferdraht neben dem Eisendraht eingesenkt wurde. Die chromsauren Kalilösungen scheinen beide ein geringes Leitvermögen zu besitzen und lassen daher keine sehr kräftige Ströme zum Vorschein kommen, was beim Gebrauch eines einigermaßen empfindlichen Galvanometers nur erwünscht ist.

Die Lösung der Chromsäure wirkt auf einige Metalle chemisch ein, auf andere nicht; angegriffen werden von derselben Zink, Kupfer, Neusilber, Messing, Silber, wenig angegriffen Zinn, anscheinend nicht angegriffen Eisen und Aluminium. Dabei zeigt das elektromotorische Verhalten dieser Metalle in der Chromsäurelösung eine bemerkenswerthe Verschiedenheit; sie werden darin nämlich sämmtlich, mit alleiniger Ausnahme des Zinks, *positiv* elektrisch, dieses dagegen *negativ* elektrisch, was sich mir bei wiederholten Prüfungen beständig gezeigt hat. Daraus ist zu schliessen, dafs nur das Zink in der Chromsäurelösung eine Wasserzersetzung bewirkt, die übrigen genannten Metalle, welche von derselben angegriffen werden, auf Kosten der Chromsäure oxydirt werden. Kupfer, Messing und Neusilber behielten in der Lösung eine metallische Oberfläche, welche nur etwas rauh (matt) wurde, und es senkten sich von diesen Metallen dunkel gefärbte Fäden auf den Boden des Gefäfses hinab; das Zink überzog sich mit einer dunklen, das Silber mit einer rothbraunen Haut. Als ich nun

in dem vorhin erwähnten Versuche die Lösung des zweifach chromsauren Kali durch Chromsäurelösung ersetzte, erhielt ich nur mit Platindrähten eine geringe Ablenkung der Galvanometernadel (5°), der Stromrichtung vom Platin zur Säure entsprechend, mit den übrigen Metallen dagegen kräftige (nur beim Silber schwächere und abnehmende) Ablenkungen in der entgegengesetzten Richtung von der Säure zum Metall, entsprechend (mit Ausnahme des Silbers und Zinks) der positiven Erregung durch die Säure und der negativen Erregung durch die Lösung des zweifach schwefelsauren Kali; beim Zink muß der Erfolg durch die überwiegende Wirkung der Salzlösung, beim Silber durch die überwiegende Wirkung der Säure bedingt worden seyn.

Zu einigen bemerkenswerthen Ergebnissen hat mich die galvanische Combination der Aetzkalilösung und Salpetersäure mit Platindrähten (die sogenannte Becquerel'sche Kette) geführt. Zu den zwei mit diesen Flüssigkeiten gefüllten und durch einen Leinenstreifen verbundenen Glasgefäßen (Kali 1, Säure 2) fügte ich ein drittes (3), welches zuerst auch mit Salpetersäure und danach mit Schwefelsäure gefüllt und durch einen Leinenstreifen mit der Salpetersäure in 2 verbunden wurde. Die beiden Säuren waren etwas verdünnt. Die Platindrähte befanden sich in 1 und 3. Als in 3 Salpetersäure war, nahm die Nadel des eingefügten Galvanometers nach einiger Zeit eine feste Stellung bei 15° ein. Die verhältnißmäßig kräftige und constantë Wirkung verdankt diese Combination, bei der geringen elektromotorischen Wirkung der Aetzkalilösung auf Platin, wesentlich der Salpetersäure, welche auf Platin kräftig positiv erregend wirkt und zugleich die Anhäufung des elektrisch ausgeschiedenen Wasserstoffs an demselben dadurch verhindert, daß sie durch den Wasserstoff fortwährend im ersten Augenblick seines Freiwerdens zu salpetriger Säure reducirt wird. Dieses durch den Versuch zur Anschauung zu bringen, wurde aus 3 die Salpetersäure entfernt und statt ihrer Schwefelsäure eingeschüttet. Nach Wiedereinsetzung des Platindrahts und Schließung der Kette

erreichte die Galvanometernadel nur eine bleibende Ablenkung von 5° , wodurch die erhöhte Wirkung der Polarisation des in der Schwefelsäure befindlichen Platindrahts sich unzweideutig zu erkennen gab. Nachdem einige Zeit verflossen war, brachte ich in die Schwefelsäure (3) ein Körnchen Zink, welches darin alsbald eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas bewirkte, wobei dann allmählich eine rückgängige Bewegung der Galvanometernadel eintrat, welche den Nullpunkt überschritt und eine dauernde (der ursprünglichen entgegengesetzte) Ablenkung von 7° erlangte. Nachdem das Zink verschwunden und die Gasentwicklung damit beendet war, hielt die Nadel sich noch eine Zeitlang auf ihrem Stande, fing dann aber langsam zurückzuweichen an, überschritt wieder den Nullpunkt und kam nach Verlauf mehrer Stunden (nach der vollständigen Entweichung aus der Schwefelsäure) wieder nahe bei ihrem ursprünglichen Stande an. Ich bemerke ausdrücklich, daß während aller dieser Vorgänge die Verbindung der Aetzkalklösung mit der Salpetersäure ungestört geblieben ist, woraus sich unzweideutig erkennen läßt, daß die chemische Vereinigung beider Flüssigkeiten keine Einwirkung auf die beobachteten Erscheinungen geübt hat. In der That beobachtet man dieselben auch, wenn man diese Flüssigkeiten gleich anfangs durch eine Salpeterlösung trennt, wodurch die chemische Vereinigung derselben ausgeschlossen wird.

Auch in dem folgenden Versuche spielt der Wasserstoff eine wirksame Rolle. In mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser (in einem Glasgefäße befindlich) wurde ein Zink- und ein Kupferstreifen gestellt; jener war mit einem Zinkdraht, dieser durch den Multiplicator mit einem Kupferdraht verbunden, welche beide Drähte in eine Lösung von einfach chromsaurem Kali eingesenkt wurden. Es erfolgte eine mäßige Bewegung der Nadel und Einstellung derselben nach einigen Schwankungen bei 10° . In dem gesäuerten Wasser bewirkte das Zink eine sichtbare, das Kupfer nur eine unmerkliche Wasserzersetzung, in Folge

dessen das Zink überwiegend negativ elektrisch wurde. In der Lösung fand keine chemische Wirkung statt, sondern nur eine elektromotorische, durch welche beide Drähte positiv elektrisch wurden, der Zinkdraht jedoch in höherem Grade als der Kupferdraht. Die beiden am Zink überwiegenden Wirkungen verursachten den beobachteten elektrischen Strom, dessen Richtung diesen Wirkungen entsprach. Ein Contact heterogener Metalle war ausgeschlossen, da die Zwischenleitungen nicht in Betracht kommen. Ich ersetzte hierauf den Zinkdraht durch einen Kupferdraht und stellte dadurch eine metallische Berührung zwischen Zink und Kupfer her; in der Lösung befanden sich nun zwei Kupferdrähte, deren elektromotorische Wirkungen mit derselben sich also aufhoben. Wäre die Berührung von Zink und Kupfer unwirksam, so hätte jetzt eine verminderte Wirkung des Systems auf die Galvanometernadel eintreten müssen; bei der Schließung der Kette erfolgte jedoch eine sehr kräftige Bewegung der Nadel in der dem Metallcontact entsprechenden und mit der vorigen übereinstimmenden Richtung; nach längeren Schwankungen stellte die Nadel sich auf 45° ein.

Als ich diesen Versuch mit Kupfer und Eisen wiederholte, erhielt ich beziehungsweise die Ablenkungen 10° und 20° in derselben Richtung wie früher, also eine Verminderung der Wirkung, wie sie bei der verminderten Contactwirkung im Voraus zu erwarten war. Die elektromotorische Wirkung der Berührung von Wasserstoff und Eisen kommt hiernach der von Wasserstoff und Zink mindestens gleich; in einem Versuche mit Zink und Eisen erwies sie sich sogar größer. Die Ablenkung ohne Berührung dieser Metalle betrug nämlich -5° , die Ablenkung bei dieser Berührung $+10^\circ$. In der That wenn die Wasserzerersetzung durch Zink und Eisen, wie es scheint, ungefähr gleich stark ist, so ist eine kräftigere negative Erregung des Eisens unter den Umständen des Versuchs den Contactverhältnissen ganz entsprechend.

II. Elektrische Wirkung der Reibung zwischen heterogenen Flüssigkeiten.

Ich hatte gelegentlich beobachtet, daß eine schwerere wässrige Flüssigkeit, welche durch ein senkrechtes Haarröhrchen in eine leichtere einfließt, mit der letzteren sich nicht sogleich mischt, sondern in einem wohlbegrenzten Faden bis auf eine gewisse Tiefe hinabzieht, dann allmählich eine feine tropfen- und fadenförmige Zertheilung erleidet und zuletzt in kleinen Wolken auf den Boden des Gefäßes niedersinkt, welches alles, wenn das Gefäß von Glas ist, mit Hülfe einer Lupe von größerer Brennweite selbst bei farblosen Flüssigkeiten sich sehr gut beobachten läßt. Dies führte mich auf den Gedanken zu versuchen, ob bei einer in solcher Weise eintretenden Reibung zwischen zwei heterogenen Flüssigkeiten eine erkennbare Elektricitätsentwicklung eintreten möge, wozu ich folgende Einrichtung wählte. Ein 25 Cm. hoher und 5,7 Cm. weiter Glaszylinder und ein an seinem oberen Rande befestigtes kleines Glasgefäß wurden mit Regenwasser gefüllt; in den Korkboden eines kurzen Glasröhrchenstücks von 1,5 Cm. Weite wurde ein 3,8 Cm. langes Haarröhrchen (mit elliptischer Oeffnung von 0,4 und 0,6 Mm. Durchmesser) geschoben und dieses Trichtergefäß über dem Glaszylinder neben dem erwähnten kleinen Glasgefäße so angebracht, daß die untere Spitze des Haarröhrchens ein wenig in das Wasser des ersteren eintauchte. In das kleine Glasgefäß und in das Wasser des Glaszylinders (an seinem jenem gegenüberstehenden Rande) wurden wohlgereinigte Platindrähte eingesenkt und diese mit dem Galvanometer vermittelt des bereits erwähnten federnden Stromschliessers verbunden. Aus dem kleinen Glasgefäße wurde sodann ein benäster Leinenstreifen in das Trichtergefäß geführt und dieses zunächst auch mit Regenwasser versehen, während das Haarröhrchen durch ein zugespitztes Hölzchen von oben verschlossen war. Beim Herausziehen dieses letzteren floß das Wasser im Trichter ab, und durch die Lösung der Feder des Stromschliessers wurde ein geschlossener galvani-

scher Kreis hergestellt; in demselben etwa vorhandene unsymmetrische elektrische Wirkungen mußten also, wenn sie nicht zu schwach waren, am Galvanometer sichtbar werden. Als solche sich nicht erkennen ließen, die Platindrähte sich damit auch als homogen erwiesen, wurde (nach Abfluß des Wassers) das Haarröhrchen wieder geschlossen, der Stromschlüssel gesperrt und eine andere Flüssigkeit in das Trichtergefäß geschüttet. Dann wurde das Haarröhrchen geöffnet und der galvanische Kreis geschlossen, wonach bei allen auf solche Weise während deren Schließens geprüften Flüssigkeiten eine zwar geringe aber doch unzweideutige Bewegung der Galvanometernadel eintrat, welche durch die Lupe des Galvanometers sehr genau beobachtet werden konnte. Vor jeder Aenderung der Flüssigkeit ließ ich eine hinreichende Menge Wasser durch das Haarröhrchen fließen und erneuerte auch das Regenwasser und den Leinenstreifen zuweilen; überhaupt überzeugte ich mich vor jedem neuen Versuch von der Abwesenheit störender Wirkungen. Auf solche Weise wurden bei den verschiedenen Flüssigkeiten folgende in Viertelgraden ausgedrückte Ablenkungen der Galvanometernadel und eine constante von der fließenden Flüssigkeit zum Wasser gehende Stromrichtung beobachtet:

Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd	4	bis	6
" " " Eisenoxyd	4	"	6
" " Eisenchlorid	7	"	8
" " salpetersaurem Bleioxyd	5	"	6
" " Chlorbarium	5	"	6
Salpetersäure	8	"	9

Hiernach war beim Einfließen der schwereren Flüssigkeiten in das Wasser eine schwache elektrische Wirkung unverkennbar vorhanden, deren Entstehung möglicherweise von dem Fließen der Flüssigkeit durch das Haarröhrchen, oder von der Diffusion derselben im Wasser, oder von der Veränderung des Wassers im Glaszylinder (welche in dem kleinen Glasgefäße nicht wohl eintreten konnte), oder von der bloßen Berührung der heterogenen Flüssigkeiten,

oder endlich von dem höchst geringen zeitweisen Abfließen des Wassers durch den Leinenstreifen hergeleitet werden könnte. Dafs die Bewegungen der Flüssigkeiten in dem Haarröhrchen und dem Leinenstreifen die fragliche Wirkung nicht hatte, zeigte sich, als ich das Wasser des Seitengefäßes mit dem des Cylinders zuerst durch einen längeren Leinenstreifen und hiernach durch ein Haarröhrchen verband, wobei ein ziemlich rasches Abfließen stattfand, aber eine Bewegung der Galvanometernadel nicht wahrzunehmen war. Eine Veränderung des Wassers in dem Cylinder (in der Umgebung des darin befindlichen Platindrahts) konnte nicht stattgefunden haben, da eine Umwechslung der beiden Platindrähte keine Aenderung der beobachteten Erscheinung bewirkte. Auch die Diffusion der heterogenen Flüssigkeiten konnte keinen Einfluß gehabt haben, da sie gleichzeitig nach zwei entgegengesetzten Richtungen (am Boden des Cylinders und im Leinenstreifen) stattfand ¹⁾. Um einen etwaigen Einfluß der Berührung der

1) An einem andern Orte (Ann. Bd. 111 S. 143) habe ich nachzuweisen versucht, daß die Diffusion verschiedenartiger Flüssigkeiten eine wahrnehmbare Elektrizitätsentwicklung überhaupt nicht bewirken könne. Aus Rücksicht für die Bemerkungen des Hrn. Wüllner (Ann. Bd. 111 S. 630) habe ich noch folgenden Versuch hierüber mit der größten Sorgfalt ausgeführt. Um die Diffusion nach den entgegengesetzten Richtungen so ungleich wie möglich zu machen, habe ich durch den Kork am Boden der senkrechten Glasröhre ein sehr dünnes rundes quer gegen die Fasern geschnittenes Stäbchen von hartem Buchenholz geschoben, welches der auf dem Kork sich bildenden concentrirten Salzlösung nur eine Kreisfläche von 2 Mm. Durchmesser zur Berührung darbot und mit seinem unteren Ende in einem Gefäße mit derselben Flüssigkeit stand, mit welchem die Glasröhre gefüllt war. Wie schwierig das Eindringen der Salzlösung in das Holz gewesen seyn muß, erhellt daraus, daß selbst nach 30 Stunden in der Flüssigkeit des unteren Gefäßes, ungeachtet des Druckes, unter welchem die Salzlösung sich befand, von dieser (Kochsalz) noch keine Spur durch salpetersaure Silberlösung erkannt werden konnte. Nachdem ich nun von der Homogenität der als Elektroden dienenden beiden Platindrähte mich überzeugt hatte, stellte ich den einen derselben in dieses untere Gefäß, den andern in ein neben dem oberen Ende der Glasröhre angebrachtes kleines Glasgefäß, dessen gleiche Flüssigkeit durch einen Leinenstreifen mit der Flüssigkeit

beiden heterogenen Flüssigkeiten aufzufinden; nahm ich statt des hohen Cylinders ein niedriges Glasgefäß und liefs (unter Beibehaltung der übrigen Anordnung) die Spitze des Haarröhrchens bis nahe an dessen Boden hinab, wodurch die *Reibung* zwischen den heterogenen Flüssigkeiten jedenfalls auf ein Minimum gebracht wurde, so dafs eine Wirkung der Berührung derselben hätte zu erkennen seyn müssen. Dieses war aber nicht der Fall und es bleibt daher, wie mir scheint, nur die *Reibung zwischen den heterogenen Flüssigkeiten* als Ursache der beobachteten elektrischen Wirkungen übrig.

Um diese Elektricitätsentwicklung wo möglich zu verstärken, versuchte ich zunächst ein Haarröhrchen mit etwas weiterer Oeffnung, durch welches ein rascheres Abfließen der Flüssigkeiten in den Glascylinder erfolgte; der Zweck desselben wurde jedoch nicht erreicht: durch das stärkere Eindringen der schweren Flüssigkeiten wurde nämlich der Widerstand des Wassers so vergrößert, dafs nur ein sehr kurzer Faden sich bilden konnte und schon in den oberen Schichten des Wassers eine Mischung desselben mit den

der Glasröhre verbunden war. Die gebrauchte Flüssigkeit war destillirtes Wasser mit einem Minimum von Schwefelsäure. Nachdem der Apparat eine Weile so vorbereitet gestanden hatte, liefs ich in die Glasröhre Körnchen von Kochsals vorsichtig einfallen, welche am Boden alsbald in Lösung übergingen. Hiermit war die beabsichtigte Störung der Symmetrie in die Beschaffenheit der Flüssigkeitsportionen eingeleitet; von einer elektrischen Wirkung derselben habe ich aber auch nicht die leiseste Spur wahrgenommen, obgleich der Versuch über 24 Stunden lang unter störungsfreien Umständen fortgesetzt wurde. Ausser dem Kochsals habe ich auch Eisenvitriol, für sich und mit ersterem zusammen, versucht, aber immer das gleiche negative Resultat erhalten, wodurch ich denn in meinen Ansichten über die fragliche Elektricitätsentwicklung entschieden bestärkt worden bin. Absolut entscheidend ist freilich kein Versuchsergebnis; es scheint mir aber sehr misslich, der Empfindlichkeit eines physikalischen Instruments eine allzu grofse Bedeutung beizulegen. Uebrigens ist das von mir gebrauchte Galvanometer doch empfindlich genug, die Wirkung des wiederholten Bestreichens eines seiner Drahtenden mit einer geriebenen Siegellackstange (bei ableitender Berührung des anderen) durch einen Nadelausschlag von mehr als $\frac{1}{2}^{\circ}$ deutlich erkennen zu lassen.

einfließenden Flüssigkeiten erfolgte, welche denn auch an dem im Wasser befindlichen Platindrahte zu erkennen war. Dagegen wurde durch den Gebrauch eines engeren Haarröhrchens, welches eine Vergrößerung des Flüssigkeitsfadens und eine Verlangsamung des Abfließens veranlasste, die elektrische Wirkung am Galvanometer nur unbedeutend vermindert. Die Anwendung von Brunnenwasser statt des Regenwassers erzeugte nur sehr schwache Wirkungen; es traten darin sogleich starke Trübungen ein, womit die Reinheit der ganzen Erscheinung aufhörte.

Göttingen im Juli 1862.

(Wird fortgesetzt.)

XI. Ueber die Bildung des Ozons auf chemischem Wege.

(Aus R. Böttger's Polytechn. Notizblatt, 1862, No. 19, vom Hrn. Herausgeber übersandt).

In der am 5. Juli d. J. abgehaltenen Sitzung des physikalischen Vereins in Frankfurt a. M. referirte Prof. Böttger über eine angeblich neue Bereitungsweise des Ozons auf chemischem Wege und sein Verhalten zu verschiedenen Stoffen. Prof. Schönbein theile, bemerkt der Redner, in dem neuesten Hefte der Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel mit, dafs es ihm endlich nach vieljährigem Bemühen gelungen sey, auf chemischem Wege das Ozon aus einem sogenannten Ozonid, dem übermangansauren Kali nämlich, mittelst Baryumsuperoxyd, abzuscheiden. Dieser interessanten Thatsache habe er (Prof. Böttger) aber bereits schon vor zwei Jahren, nämlich im Juni 1860 (laut Jahresbericht des physikal. Vereins von 1859—60), gelegentlich der Mittheilung neuer Bereitungsweisen von übermangansauren Salzen, im Kreise der Mit-

glieder genannten Vereins ausführlich gedacht, und ein Vierteljahr später in einer der Sectionssitzungen für Chemie auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Königsberg sogar öffentlich zur Sprache gebracht. Da uns zufällig der amtliche, im Buchhandel erschienene Bericht der Königsberger Versammlung zur Hand ist, so wollen wir nicht unterlassen, das hierüber auf S. 110 daselbst Mitgetheilte hier wiederzugeben.

Nachdem nämlich ein Referat von Prof. Böttger's Vortrag über explodirendes Antimon, ferner über das nach seiner Methode auf elektrolytischem Wege gewonnene Eisen gegeben worden, heisst es wörtlich: *„Ebenso überraschend waren dessen neueste Beobachtungen über eine neue langandauernde Ozonquelle, die man erhält, wenn man 2 Gewichtstheile staubtrocknes, gepulvertes übermangansaures Kali mit 3 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat überschüttet, dieses Gemisch (etwa 2 Loth) in eine 2 Liter fassende Flasche einträgt und verschließt. Die Luft in dieser Flasche ist fortan so stark ozonisirt, dass das Ozon durch das Houzeau'sche Reagens, durch den Geruch und alle übrigen bekannten Mittel auf's Schärfste dargethan werden kann. Bei dieser Gelegenheit hob er hervor, dass die Zusammensetzung der Uebermangansäure, wie sie Mitscherlich angegeben, die allein richtige sey und die Angaben Phipson's jedenfalls auf einem Irrthum beruhen. Der Vortragende erklärte ferner, dass er binnen Kurzem seine neuen zweckmäßigeren Darstellungsweisen verschiedener übermangansaurer Salze der Oeffentlichkeit übergeben werde.“*

Der Vortragende wies ferner experimentell nach, dass es zur Entwicklung von Ozon aus einem Gemisch von Schwefelsäure und übermangansauerm Kali, des Baryum-superoxyds gar nicht bedürfe, indem bei der in gewöhnlicher Lufttemperatur schon von selbst erfolgenden langsamen Zersetzung des übermangansaueren Kalis durch Schwefelsäurehydrat, unter Ausscheidung von Mangansuperoxyd, der entweichende Sauerstoff aufs stärkste ozonisirt erscheine. Schliesslich erinnerte der Redner von neuem an eine gleich-

falls schon früher von ihm entdeckte merkwürdige Eigenschaft eines Gemisches von Schwefelsäure und übermangansaurem Kali, nämlich unter allen bis jetzt bekannten Stoffen — am stärksten oxydirend zu wirken! — Aether, Alkohol, sämtliche ätherische Oele, sowie sonstige brennbare Stoffe, sieht man bei ihrer Berührung mit kaum einer Spur jenes Gemisches, *augenblicklich flammend sich entzünden*, ja manche Stoffe werden bei ihrer Berührung mit jenem Gemische sogar unter explosionsartigem Geräusch entzündet, und Schwefelblumen z. B. momentan in Schwefelsäure verwandelt.

Am Schlusse seines Vortrags bemerkte der Redner noch, er werde nächstens über Prof. Schönbein's interessante Beobachtungen hinsichtlich neuer Bildungsweisen des salpetrigsauren Ammoniaks referiren, könne aber auch hierbei nicht umhin, wiederholt daran zu erinnern, daß er (Prof. Böttger) es gewesen sey, welcher *zuerst bestimmt ausgesprochen und experimentell bewiesen, daß bei jedweden Acte der Verbrennung, geschehe diese in atmosphärischer Luft, — ohne Ausnahme — salpetrigsaures Ammoniak gebildet werde.*

XII. *Ein neues Metall im gediegenen Platin vom Rogue River in Oregon;*

von C. F. Chandler,

Prof. der Chemie am Union College.

(Silliman's Journ. New. Ser. Vol. XXXIII p. 351.)

Als ich vor mehr als einem Jahr gediegenes Platin von der obigen Fundstätte untersuchte, überzeugte ich mich von der wahrscheinlichen Existenz eines bisher unbekannten Metalls. Ich enthielt mich der Veröffentlichung meiner Beobachtungen, da ich hoffte, reichlicheres Material zu einer voll-

ständigeren Untersuchung zu erhalten, was aber bisher nicht der Fall war.

Die Menge des untersuchten Platins betrug nur wenige Gramme. Es wurde, um die Unreinigkeiten zu entfernen, mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und darauf die so erhaltene Lösung dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse unterworfen.

Durch Schwefelwasserstoff entstand ein brauner Niederschlag, welcher sich auf Zusatz eines Krystalls von chlorsaurem Kali leicht in Chlorwasserstoffsäure löste. In dieser Lösung erzeugte metallisches Zink einen Niederschlag, welcher metallischem unter gleichen Umständen erhaltenem Zinn gleich. Dieser Niederschlag löste sich bei Erwärmung leicht in Chlorwasserstoffsäure, allein die so erhaltene Lösung wirkte nicht auf eine Lösung von Quecksilberchlorid (HgCl), und beim Erkalten setzte sie kleine Krystalle in geringer Menge ab. Um vor Irrthümern sicher zu seyn, wurden diese Versuche zwei bis drei Mal mit kleinen Portionen der ursprünglichen Lösung wiederholt, aber immer mit demselben Erfolg.

Das Chlorid dieses Metalls ist also darin vom Zinnchlorür verschieden, dafs es Quecksilberchlorid nicht zu Colomel reducirt, und in der Kälte nur wenig löslich ist.

Als ich diese Beobachtungen einem Freunde mittheilte, verwies mich derselbe auf F. A. Genth's Ankündigung eines neuen Metalls i. J. 1852¹⁾, die mir bisdahin entgangen war.

Das vom Dr. Genth beobachtete Metall fand sich unter Platinkörnern aus Californien. Es war schmiedbar, schmolz leicht vor dem Löthrohr auf Kohle und überzog sich mit schwarzem Oxyd, löste sich in Borax zu einer farblosen Perle, die beim Erkalten opalescirte, ward von heifser Chlorwasserstoffsäure und von Salpetersäure gelöst, und die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag. Wahrscheinlich ist also das von mir beobachtete Metall identisch mit dem von Dr. Genth untersuchten.

Schenectady, 6. März 1862.

1) *Proceed. of the Phil. Acad. Nat. Science, Dec. 1852.*

XIII. Logeman'sche Magnete.

Die größten der bisher von Hrn. Logeman in Haarlem angefertigten Magnete sind:

1. Einer von etwa 61 Kilogrm. Gewicht und von 275 Kilogrm. Tragkraft, aus 7 Lamellen bestehend, im Besitz der *Ecole polytechnique* zu Paris.

2. Einer von etwa 45 Kilogrm. Gewicht und von 208 Kilogrm. Tragkraft, aus 5 Lamellen bestehend, im Besitz der *Royal Institution* zu London.

3. Einer von etwa 43 Kilogrm. Gewicht und von 200 Kilogrm. Tragkraft, aus 5 Lamellen bestehend, im Besitz des Hrn. Elias, früher in Haarlem, jetzt in Haag.

4. Einer von etwa 30 Kilogrm. Gewicht und von 150 Kilogrm. Tragkraft, aus 5 Lamellen bestehend, im Besitz der Allgm. Kriegsschule in Berlin.

Viele von 100 Kilogrm. Tragkraft sind im Besitz des Prof. Clausius in Zürich, Hrn. Kelson in Haarlem, Prof. Tyndall in London, usw.

Seit 1859 hat Hr. Logeman sein Geschäft den HH. Funckler und Richard übergeben, von denen jetzt Magnete verfertigt werden.